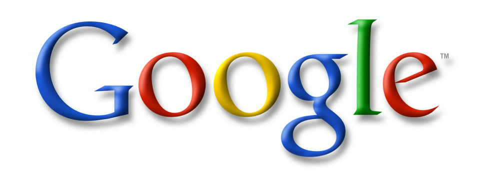
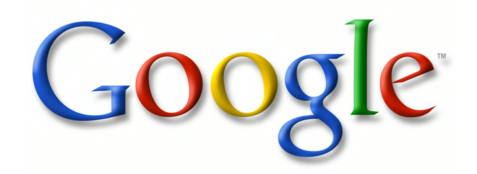
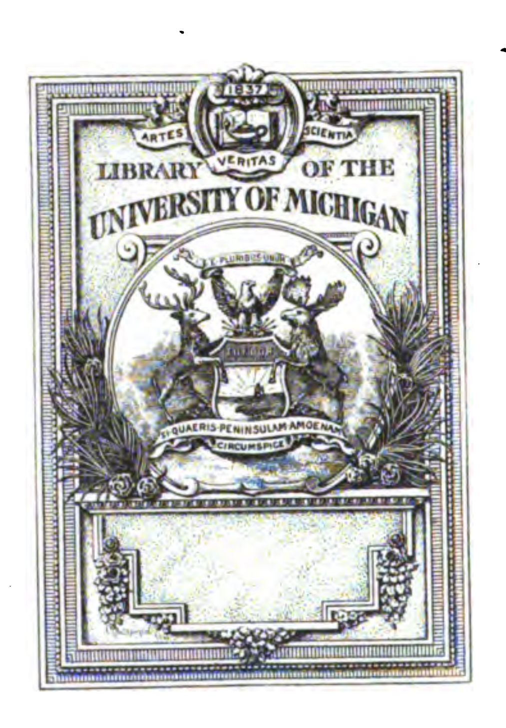





1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ARCHIV

DER

PHARMACIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 234.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1896.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Ueber das Thiosinamin (II).

Von Dr. J. Gadamer.

Am Schlufs seiner Arbeit verbreitet sich Falke, auf Grund der von ihm angestellten Versuche und untersuchten Präparate, über die Konstitution des durch Einwirkung von Brom auf alkoholische Thiosinaminlösung entstehenden Körpers. Er kommt dabei zu dem Schlufs, dafs dem Thiosinamindibromid keinesfalls eine Formel zukommen können, welche der von Andreasch für den Monobrompropylenharnstoff acceptierten entspräche, dafs vielmehr auch diese Verbindung sich von der unsymmetrischen Form des Thiosinamins ableiten müsse. Er stellt infolgedessen für das Thiosinaminbromid folgende Formeln auf:

```
      NH                              NH    CH2Br.
      ||                              ||    |
I.    C—S————CH2.HBr.           II.   C—S—CH
      |          |                    |     |
      NH—CH2—CH Br.                   NH——CH2.HBr.
```

Hierzu würden sich dann als dritte und vierte Formel die von der zweiten unsymmetrischen Thiosinaminformel (III, l. c.) sich in analoger Weise ableitenden gesellen:

```
      NH2                             NH2
      |                               |
III.  C——S——CH2.HBr.            IV.   C—S
      ||        |                     ||   \
      N—CH2—C HBr.                    N·CH2·CH—CH2Br·HBr
```

Die zweite Formel (II) würde der von Gabriel für den Propylen ψ thioharnstoff angenommenen Konstitution entsprechen und das Thiosinaminbromid somit als ein Monobromsubstitutionsprodukt desselben aufzufassen sein. Eine definitive Entscheidung, welcher von beiden Formeln der Vorzug zu geben sei, hat Falke nicht getroffen. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich das Thiosinamin-

dibromid selbst und einige Verbindungen desselben, die mir nicht genügend studiert schienen, sowie die entsprechende Jod- und Chlorverbindung einer Untersuchung unterworfen.

Thiosinamindibromid.

Nach der Vorschrift Falke's tröpfelte ich zu einer alkoholischen Thiosinaminlösung mit dem gleichen Vol. Alkohol verdünntes Brom hinzu. Anfänglich wurde dasselbe sofort unter ziemlich lebhafter Erwärmung addiert, so daſs ich, zur Vermeidung einer Zersetzung, das Reaktionsgemisch gut kühlen muſste. Gegen Schluſs der Reaktion verschwand die Gelbfärbung nur noch sehr langsam, bis endlich, bei einem geringen Ueberschuſs von Brom, eine schwache Gelbfärbung bestehen blieb. Den Alkohol lieſs ich nun bei 50 bis 60° und schlieſslich bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei sich das Thiosinamindibromid in leicht zerreiblichen, undurchsichtigen Krystallen abschied. Der Schmelzpunkt wurde als bei 139° liegend ermittelt; Falke giebt 136—137° und Maly 146—147° an. Falke erwähnt ferner, daſs das ursprünglich ausgefallene, also nicht umkrystallisierte Krystallmehl, bei sonst gleichem chemischen Verhalten, einen niedrigeren Schmelzpunkt, als das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Produkt habe. Der Schmelzpunkt desselben liege bei 115°, also 22° niedriger, als beim umkrystallisierten Präparat. Falke schlieſst daraus, daſs bereits durch Umkrystallisieren eine dem ursprünglichen, einfachen Bromadditionsprodukte des Thiosinamins isomere Verbindung entstanden sei, und glaubt, daſs sich zuerst durch einfache Addition von 2 Atomen Brom Dibrompropylthioharnstoff bilde, der durch Umkrystallisieren in das bromwasserstoffsaure Salz des Monobrompropylen-ψ-Thioharnstoffs übergebe. Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschlieſsen, vermute vielmehr, daſs die Differenz im Schmelzpunkt ihre Erklärung in einer Verunreinigung durch anhaftende Mutterlauge findet. Mein Präparat, dessen Schmelzpunkt bei 139° lag, bestand ebenfalls aus direkt ausgeschiedenen Krystallen; allerdings hatte ich die Lösung bei 50—60° konzentriert, aber auch ein anderes, durch völlig freiwilliges Verdunsten erzieltes Präparat hatte annähernd denselben Schmelzpunkt, nämlich 137°, und bestand aus wasserhellen, schwach gelblich gefärbten, bis 3 cm langen Tafeln, die an beiden Enden zugespitzt waren. Daſs auch dieses

Präparat ein bromwasserstoffsaurer Monobrompropylen-ψ-thioharnstoff war, konnte ich, aufser an dem chemischen Verhalten, auch daran erkennen, dafs die Krystalle isomorph mit dem durch Umsetzung des Bromids mit Chlorsilber erhaltenen chlorwasserstoffsauren Salze waren.

Die Zusammensetzung des Thiosinaminbromids:

$$C_4H_7BrN_2S, HBr,$$

sowie die sonstigen Eigenschaften fand ich im Einklang mit den Angaben von Maly und von Falke (l. c.).

Einwirkung von Goldchlorid auf das Bromid des Thiosinamins.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Thiosinaminbromids mit Goldchlorid, so erhält man einen gelbroten Niederschlag, der sich jedoch alsbald in dunkelrote, kleine Krystalle verwandelt. Nach Maly's Angaben beruht die Umwandlung in der Farbe des ausgefallenen Salzes auf einem Austausch von Brom und Chlor, den er in folgender Weise veranschaulicht:

$$3\,C_4H_8N_2SBrBr + AuCl_3 = 3\,C_4H_8N_2SBrCl + AuBr_3.$$

Falke kommt auf Grund seiner Analysen zu der Ansicht, dafs die von Maly angegebene Gleichung nicht der Wirklichkeit entspräche, und nimmt an, dafs bei der Einwirkung von Goldchlorid auch das zweite Bromatom gegen Chlor ausgetauscht würde, während $AuCl_3$ in $AuBr_3$ überginge. Diese Annahme hat von vornherein wenig Wahrscheinlichkeit für sich wegen des Verhaltens des zweiten Bromatoms gegen Chlorsilber, Silbernitrat und starke Salzsäure.

Wie meine Untersuchungen ergeben haben, beruht dieselbe in der That auf einem Irrtum, welcher durch die *zufällig* auf die Formel

$$C_4H_8N_2SCl_2AuBr_3$$

gut passenden Resultate herbeigeführt worden ist.

Eine wässrige Lösung des Bromids versetzte ich mit überschüssigem Goldchlorid; es entstand sofort eine krystallinische Fällung von gelbroter Farbe, die ich durch Absaugen sofort von den Mutterlaugen trennte.

Nach dem Pressen zwischen Filtrierpapier, trocknete ich das Salz erst über Schwefelsäure, dann bei 100°. wobei es jedoch fast nichts an Gewicht verlor. Es war somit krystallwasserfrei.

1. 0,1702 g des Salzes hinterließen 0,0873 g Gold.
2. 0,2941 g gaben 0,4080 g Chlor- und Bromsilber. 0,362 g des letzteren verloren beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0401 g.

Gef.			Ber. für $C_4H_8N_2SBr_2AuCl_3$
	I	II	
Au	33,9	—	33,94.
Br	—	27,62	27,65.
Cl	—	18,24	18,38.

Meine Verbindung war also als ein einfaches Additionsprodukt von Thiosinamindibromid und Goldchlorid aufzufassen. Jedoch verläuft der Prozeſs nicht immer in derselben Weise. Ein anderes, gleichzeitig dargestelltes Doppelsalz unterschied sich von dem obigen durch seine dunkelrote Farbe. Ein Teil desselben wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es in dicken, stahlglänzenden Nadeln, welche zu kreisförmigen Büscheln vereinigt waren, resultierte. Eine Goldbestimmung ergab 29,4 Proz. Au, genau entsprechend den Angaben Maly's. War nun die von Maly angegebene Umsetzungsgleichung richtig, so muſste in den Mutterlaugen des zweiten Präparates noch eine groſse Menge des Thiosinaminbromochlorids enthalten sein, da das gebildete Goldbromid nicht hinreicht, um alles in das Goldsalz überzuführen. Um dies zu konstatieren, fällte ich aus den Mutterlaugen das Gold mit Schwefelwasserstoff aus und dampfte das Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Nach einiger Zeit krystallisierten schöne, groſse, rautenförmige, farblose Tafeln aus, deren Schmelzpunkt bei 128,5° lag (Maly's Chlorobromid 129—130°). Ein daraus dargestelltes Goldsalz war von rotgelber Farbe.

0,3384 g gaben 0,1239 g Gold.

Gefunden:		Berechnet für $C_4H_8N_2SBr.Cl, AuCl_3$
Au	36,61	36,7.

Aus Vorstehendem erhellt auch, daſs bei der Darstellung dieses zweiten Präparates das Goldchlorid in zu geringer Menge zugesetzt worden war, da sich ja sonst noch das Goldsalz des Bromochlorids hätte ausscheiden müssen. Dieser Umstand läſst darauf schlieſsen, daſs dem Goldsalz, je nach den Darstellungsbedingungen, eine andere Zusammensetzung zukommen wird. Meine noch weiter angestellten Versuche haben nun ergeben, daſs man es hier mit einem Beispiel der Massenwirkung zu thun hat. Ist das Goldchlorid im Ueberschuſs, so wird das Präparat chlorreich und arm an Brom, während bei einem Ueberschuſs des Thiosinaminbromids das Umgekehrte eintritt.

Zum Beweise dafür mögen folgende Beispiele dienen:

1. Eine wässrige Lösung des Bromids wurde mit einer ungenügenden Menge Goldchlorid versetzt. Es entstand ein dunkelroter Niederschlag.

0,2535 g hinterließen beim Glühen 0,0709 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_8N_2SBr_2AuBr_3$
Au 27,96	27,60.

Das Präparat enthielt also nahezu nur Brom.

2. Eine gleiche Lösung wurde mit etwas mehr Goldchlorid versetzt. Es entstand wiederum ein dunkelroter Niederschlag, den ich aus Alkohol umkrystallisierte. Stahlglänzende Nadeln.

0,1882 g hinterließen beim Glühen 0,0548 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_8N_2SBrCl.AuBr_3$
Au 29,14	29,4.

3. Eine wässrige Lösung des Thiosinaminbromids mit Goldchlorid versetzt, bis keine Fällung mehr eintrat, schied ein ziegelrotes Krystallpulver ab.

a) 0,5072 g lieferten beim Glühen 0,1671 g Au.

Dasselbe, aus Alkohol umkrystallisiert, resultierte in rubinroten Krystallen.

b) 0,1898 g hinterließen beim Glühen 0,0617 g Au.

Gefunden:			Keine einheitliche Formel. Gemisch aus:
			$C_4H_8N_2SBrCl.AuBr_3$
	I.	II.	und
Au	32,94	32,51	$C_4H_8N_2SBr_2AuCl_3$

Ein ähnliches Gemisch dürfte das von Falke dargestellte und analysierte Präparat gewesen sein.

4. Eine wässrige Lösung mit Goldchlorid im Ueberschuſs versetzt, schied sofort einen gelbroten krystallinischen Niederschlag ab. Derselbe wurde sofort abgesaugt und nach dem Trocknen analysiert.

a) 0,4592 g ergaben beim Glühen 0,1557 g Au.

Dasselbe, aus Alkohol umkrystallisiert, resultierte in orangeroten, gut ausgebildeten Krystallen.

b) 0,1283 g hinterließen 0,0434 g Gold.

Ein anderes, ebenfalls in derselben Weise dargestelltes, aus Alkohol umkrystallisiertes Präparat, war einen Stich röter gefärbt.

c) 0,2594 g lieferten beim Glühen 0,087 g Gold.

	Gef.			Ber. für
	I	II	III	$C_4H_8N_2SBr_2AuCl_3$
Au	33,91	33,83	33,54	33,94.

5. Eine wässrige Lösung wurde auf einmal mit einem starken Ueberschuſs von Goldchlorid versetzt. Der entstandene, gelbrote Niederschlag blieb zwei Tage mit den Mutterlaugen in Berührung.

Der Niederschlag sah nach dem Absaugen rötlich-gelb aus; die Mutterlauge war blutrot gefärbt.

0,1685 g des getrockneten Präparates hinterliefsen beim Glühen 0,0600 g Au.

Gef.	Ber. für $C_4H_8N_2SBrCl.AuCl_3$
Au 35,61	36,7.

Das Präparat war also als ein Gemisch der Goldsalze des Dibromids und des Bromochlorids aufzufassen.

Fassen wir diese Resultate noch einmal kurz zusammen: Der Goldgehalt schwankt in den einzelnen Präparaten zwischen 27,96 und 35,61 Proz. Daraus folgen nun Verbindungen, die, ausgehend vom Thiosinamindibromid-Goldbromid allmählich Brom gegen Chlor austauschen, bis endlich nahezu reines Thiosinaminbromochlorid-Goldchlorid entsteht. Eine weitere Ersetzung von Brom durch Chlor ist, wie schon oben erwähnt, nicht möglich, da das eine noch übrige Bromatom organisch gebunden ist.

Einwirkung von Pikrinsäure auf Thiosinaminbromid.

Versetzt man eine wässrige Thiosinaminbromidlösung mit wässriger Pikrinsäure, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen vollständig klar auflöst. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in gelben, durchsichtigen Nadeln von ca 5 mm Länge. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 184—185°.

Das bei 100° getrocknete und zerriebene Salz unterwarf ich zur Bestimmung des Bromgehaltes, einer Analyse nach Carius.

0,1721 g lieferten dabei 0,0755 g AgBr.

	Gef.	Ber. für $C_4H_7N_2SBr.C_6H_2(NO_2)_3OH$
Br.	18,67	18,86.

Einwirkung von Chlorsilber auf Thiosinaminbromid.

Durch Einwirkung von Chlorsilber auf Thiosinaminbromid erhält man, wie Maly und Falke übereinstimmend berichten, das Thiosinaminbromochlorid. Ihre Angaben über den Schmelzpunkt differieren jedoch so erheblich, dafs ich zur Feststellung desselben die Verbindung noch einmal darstellte.

Das aus den Mutterlaugen des Einwirkungsproduktes von Goldchlorid auf Thiosinaminbromid erhaltene Bromochlorid schmolz, wie schon erwähnt, bei 128,5°. Das nach Maly, mit Hilfe von

Chlorsilber, dargestellte Präparat war eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallmasse ohne deutlich ausgebildete Einzelkrystalle. Solche konnten auch aus Alkohol nicht erhalten werden, wohl aber aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther. In reinem Essigäther ist die Verbindung unlöslich.

Der Schmelzpunkt des ursprünglich auskrystallisierten Salzes lag bei 128,5 ^{0}, der des aus Essigäther-Alkohol umkrystallisierten bei 128,5 –129,5. Ich fand somit die Angaben Maly's, entgegen denen von Falke, bestätigt. Falke giebt nämlich 118—120 ^{0} an.

Einwirkung von Silberoxyd auf das Thiosinaminbromid.

Die Angaben Falke's über die Einwirkung von einem Molekül Silberoxyd auf 2 Moleküle Thiosinaminbromid kann ich im allgemeinen nur bestätigen. Die entstehende freie Base ist nicht krystallisierbar, sondern behält selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure ihre sirupöse Beschaffenheit. Mit Salzsäure verbindet sie sich leicht zu Bromochlorid; so erstarrte dieselbe bei mir nach einiger Zeit zu weißen, strahlig angeordneten Krystallmassen, als ich sie zugleich mit einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit im Exsiccator aufbewahrte. Diese von der anhaftenden freien Base durch Pressen zwischen Thonplatten befreiten Krystalle schmolzen bei 128,5—129^0. Beim Titrieren mit Silbernitrat wiesen sie einen Gehalt von 15,22 Proz. Cl auf, während 15,33 Proz. berechnet sind. Die Angabe Falke's, daß die Base beim Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd ein quecksilberhaltiges Filtrat gegeben habe, welches er mit Zinnchlorür nachgewiesen habe, bedarf insofern einer Berichtigung, als das Thiosinamin selbst sowohl, als auch die freie Base für sich schon mit Zinnchlorür weiße Niederschläge liefert.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Silberoxyd machte Falke die Wahrnehmung, daß selbiges sich beim Kochen am Rückflußkühler dunkler färbte und mit dem aus dem Thiosinaminbromid entstandenen Körper eine wasserunlösliche Doppelverbindung eingeht. Letztere versuchte er durch Kochen mit Salzsäure zu zerlegen. Er erhielt dadurch einen sirupartigen Rückstand, der nicht krystallisationsfähig war, und von dem er deshalb das Platinsalz darstellte. Die von demselben ausgeführten Analysen ergaben Resultate,

die sich auf eine Einwirkung des Silberoxyds analog überschüssigem Silbernitrat nicht vereinigen liefsen, ebensowenig auf eine blofse Abspaltung von Bromwasserstoff schliefsen liefsen. Dem mufs ich noch hinzufügen, dafs, selbst durch Kochen mit Salzsäure, die Zerlegung der Silberoxydverbindung nur äufserst schwierig und unvollkommen erfolgt. Die Ausbeute steht in keinem Verhältnis zur angewandten Menge. Auf Zusatz von Ammoniak erfolgt die Abscheidung eines voluminösen, schwach bräunlich gefärbten Körpers.

Einen Teil führte ich, wie Falke, in das Platinsalz über. Die von mir gefundenen Werte stimmen annähernd mit denen Falke's überein.

1. 0,1250 g hinterliefsen beim Glühen 0,0357 g Pt.
2. 0,1198 g lieferten 0,0724 g CO_2 und 0,0331 g H_2O.

	Gef. I	Gef. II	Falke fand
Pt	28,56	—	28,2
C	—	16,5	17,3—17,7
H	—	3,07	2,9—3,2.

Einen zweiten, möglichst von Salzsäure durch Eindampfen befreiten Teil versetzte ich, nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtrieren, mit stark ammoniakalischer Chlorsilberlösung. Es entstand dadurch ein feiner, voluminöser, schwach bräunlich gefärbter Niederschlag, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Ammoniak über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dabei schrumpfte er zu einer gummiartigen Masse zusammen, die infolge Zersetzung braunschwarz gefärbt war.

0,1314 g dieser Verbindung wurden mit Salpetersäure gekocht; das dabei resultierende Chlorsilber betrug 0,0487 g. Im Filtrat erfolgte auf Zusatz von Salzsäure eine weitere Abscheidung von Chlorsilber im Gewicht von 0,033 g.

Gefunden.
Cl 9,18
Ag 46,79.

Diese Werte lassen ebenfalls keinen Schlufs über die Natur des Körpers zu und sind überhaupt ohne Interesse, da die ursprüngliche Verbindung offenbar zersetzt war.

Den geringen Rest des durch Auskochen mit Salzsäure erhaltenen, sirupartigen Körpers versetzte ich mit Salpetersäurehydrat. Als die Einwirkung desselben aufgehört, verdünnte ich mit Wasser

und prüfte mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure. Da selbst nach längerer Zeit keine Trübung eintrat, war hierdurch bewiesen, daſs das Silberoxyd im Ueberschuſs entschwefelnd auf das Thiosinaminbromid gewirkt hatte. In welcher Weise jedoch diese Einwirkung stattgefunden, läſst sich bei der Schwierigkeit der Reindarstellung des Reaktionsproduktes nicht nachweisen, vielleicht hat noch eine Oxydation mitgespielt. Der Umstand jedoch, daſs im Platinsalz auf 1 Atom Platin 10 Atome Kohlenstoff kommen, läſst vermuten, daſs das Einwirkungsprodukt kein einheitliches sei. —

Thiosinaminjodid.

Durch Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf eine Lösung von Thiosinamin in Alkohol entsteht nach Maly[1]) ein Thiosinaminodid genau in derselben Weise, wie durch Einwirkung von Brom ein Bromid gebildet wird. Es findet dabei jedoch nur eine sehr geringe Erwärmung statt. Beim freiwilligen Verdunsten scheiden sich harte, schwach gelblich gefärbte, durchsichtige Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 130,5° liegt, wobei gleichzeitig eine Zersetzung der Verbindung vor sich geht, während Maly als solchen 90° angiebt.

Gegen Silbernitrat verhält sich diese Verbindung etwas anders, als das Bromid. Denn während Silbernitrat (nach Falke) aus dem Bromid nur beim Kochen sämtliches Brom zu eliminieren vermag, bei gewöhnlicher Temperatur aber nur ein Atom, entfernt dasselbe aus dem Jodid bereits in der Kälte sämtliches Jod. Daſs aber auch die beiden Jodatome sich verschieden gegen Silbernitrat verhalten, kann man aus einer Jodbestimmung durch Titration erkennen. Eine direkte Analyse mit $^1/_{10}$ N. Silberlösung, unter Zusatz von Kaliumchromat als Indikator, liefert allerdings unbrauchbare Resultate, da der Farbenumschlag nicht genau zu sehen ist. Hingegen führt eine Silber-Restbestimmung mit Rhodanammonium zu guten Resultaten, wenn sofort nach Zusatz der überschüssigen Silberlösung der Ueberschuſs mit Rhodanammoniumlösung, unter Zusatz von Eisenalaun als Indikator, zurücktitriert wird. Auf diese Weise wird nur ein Atom Jod als Jodsilber gefällt. Läſst man das

---

1) Ztsch. f. Chemie 1869, 258.

Silbernitrat längere Zeit einwirken, so eliminiert es auch das zweite Jodatom.

Die von der Verbindung ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

1. 0,4627 g lieferten 0,2190 g CO_2 und 0,0957 g H_2O.
2. 0,388 g gaben nach Carius 0,2441 g $BaSO_4$.
3. 0,5831 g mit Silbernitrat in der Kälte versetzt und nach 24 Stunden abfiltriert, lieferten 0,7383 g AgJ.
4. 0,4693 g mit überschüssigem Silbernitrat, unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, gekocht, schieden 0,6110 g Jodsilber ab.
5. 0,1304 g, in der oben angegebenen Weise titriert, verbrauchten 3,55 ccm $^1/_{10}$ N Silberlösung.

	Gefunden:					Berechnet für $C_4H_8N_2SJ_2$:
	I	II	III	IV	V.	
C	12,92	—	—	—	—	12,97.
H	2,31	—	—	—	—	2,14.
S	—	8,64	—	—	—	8,7.
J	—	—	68,43	68,95	—	68,65.
J als HJ	—	—	—	—	34,57	34,32.

Mit Gold- und Platinchlorid giebt das Jodid keine einheitlichen Verbindungen, da sich auf Zusatz dieser Agentien sofort Jod abscheidet. Hingegen erhält man auf Zusatz von Pikrinsäure, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure kräftige Niederschläge, ebenso auch mit den Doppeljodiden. Von diesen benutzte ich das Pikrat zur weiteren Untersuchung. Der amorphe, kräftige Niederschlag, der sich zunächst beim Zusatz wässriger Pikrinsäure bildet, löst sich beim Kochen wieder klar auf. Beim Erkalten resultiert die Verbindung in prachtvoll glänzenden, wasserfreien, durchsichtigen Krystallblättchen, welche direkt analysenrein sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei 178—179°.

0,276 g der bei 100° getrockneten Substanz, nach Carius mit Silbernitrat und Salpetersäurehydrat 3 Stunden auf 180° erhitzt, lieferten 0,1378 g AgJ.

	Gef.	Ber. für $C_4H_7N_2SJ \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
J	26,94	26,96.

Thiosinaminjodochlorid.

Durch Behandeln von Thiosinaminjodidlösung mit Chlorsilber geht dasselbe, wie bereits Maly angiebt, durch Austausch eines Atomes Jod gegen Chlor, in das Thiosinaminjodochlorid über; das-

selbe resultiert aus dem eingeengten Filtrat in außerordentlich leicht in Alkohol und Wasser löslichen, aber gut ausgebildeten Krystallen, von schwach gelblicher Färbung. Der Schmelzpunkt liegt höher, als der des Jodids selbst, nämlich bei 132—133°, während der Schmelzpunkt des entsprechenden Bromochlorids etwa um 10° niedriger, als der des Bromids ist.

Der Chlorgehalt des Thiosinaminjodochlorids läßt sich in der für das Jodid angegebenen Weise leicht und scharf durch titrimetrische Restbestimmung ermitteln.

Zur Sättigung von 0,0705 g des Salzes wurden einmal 24,3 ccm einer $^1/_{100}$ N Silberlösung verbraucht, das andere mal 24,5 ccm.

	Gefunden:		Berechnet für
	I	II	$C_4H_7JN_2S.HCl$.
Cl	12,57	12,68	12,75.

Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Thiosinaminjodochlorids giebt mit Gold- und Platinchlorid krystallinische Niederschläge, die, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, direkt analysiert werden konnten.

0,3576 g des Goldsalzes zersetzten sich bereits im Trockenschrank durch Abgabe von Jod; bis zum konstanten Gewicht geglüht, hinterließen sie 0,121 Gold. Beim Bestimmen des Schmelzpunktes im Kapillarrohr fand ich denselben als bei 113° liegend.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4H_7JN_2S \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	33,8	33,8

Das Platinsalz war bei 100° beständig und erwies sich, wie das Goldsalz, als wasserfrei.

	Gefunden:	Berechnet für $[C_4H_7JN_2S \cdot HCl]_2PtCl_4$
Pt.	22,00	22,02

Einwirkung von überschüssigem Silbernitrat auf Thiosinaminjodid.

Ueberschüssiges Silbernitrat wirkt, wie ich bereits oben angegeben habe, auf das Thiosinaminjodid, im Gegensatz zum Bromid, in der Kälte und Wärme in gleicher Weise, indem es alles Jod entzieht. Bei analoger Konstitution des Jodids muß die dabei entstehende Verbindung identisch mit der von Falke durch Erhitzen des Bromids mit überschüssigem Silbernitrat erhaltenen sein. Um dies zu konstatieren, versetzte ich 10 g des Jodids mit einer berechneten Menge Silbernitrat, so daß auf ein Molekül des Salzes etwas mehr als 2 Moleküle Silbernitrat kamen. Nach mehrtägigem

Einwirken in der Kälte wurde die klare Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltriert, und im Filtrat der geringe Ueberschufs an Silbernitrat mit Salzsäure entfernt.

Einen kleinen Teil des Filtrates versetzte ich mit Pikrinsäure; dieselbe verursachte einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löste, beim Erkalten krystallinisch wieder abschied.

Einen anderen, gröfseren Teil versetzte ich mit überschüssigem Platinchlorid. Da direkt keine Ausscheidung stattfand, liefs ich die Lösung über Schwefelsäure verdunsten; dabei krystallisierte das Platinsalz nach einiger Zeit in schönen, gelbroten Rhomboëdern aus. Aus den Mutterlaugen krystallisierten noch weitere Mengen von demselben Aeufseren, aufserdem aber noch gelb gefärbte, undurchsichtige, quadratische Tafeln, letztere jedoch in so geringer Menge, dafs ich von ihnen keine Bestimmung ausführen konnte. Erstere erwiesen sich beim Trocknen bei 100 ^{0} als wasserfrei.

0,2664 g hinterliefsen beim Glühen 0,0775 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[C_4 H_7 OHN_2 S \cdot H Cl]_2 Pt Cl_4$
Pt. 29,15	28,88

Den Rest obigen Filtrates führte ich in das Goldsalz über. Goldchlorid veranlafste zunächst in der salzsauren Flüssigkeit eine milchige Trübung, die jedoch schon bei gelindem Erwärmen (etwa auf 35 ^{0}) einer klaren Lösung wich. Beim Erkalten derselben schied sich nach wenigen Stunden ein öliges, rotes Liquidum ab, welches durch Reiben mit einem Glasstab nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Ich löste es deshalb noch einmal, unter Zusatz von etwas Alkohol und Salzsäure, auf und liess die Lösung auf einem flachen Uhrglas langsam verdunsten. Wiederum schied sich die Hauptmenge als öliges Liquidum ab, während nur am Rande kleine, gelbe Nadeln krystallisierten. Als ich von letzteren einige Kryställchen in das ölige Liquidum brachte, erstarrte dasselbe zu gelben Krystallmassen. Dieselben erwiesen sich nach dem Abspritzen mit Alkohol ebenfalls als wasserfrei.

0,436 g hinterliefsen beim Glühen 0,1810 g Au.

Gef.	Ber. für $C_4 H_7 OH N_2 S H Cl . Au Cl_3$
Au 41,51	41,68.

Diese Werte lassen es keinem Zweifel unterliegen, dafs das Einwirkungsprodukt von überschüssigem Silbernitrat auf Thiosinaminjodid identisch ist mit dem, welches Thiosinaminbromid bei gleicher

Behandlungsweise liefert. Daraus folgt, daſs beide Körper dieselbe Konstitution besitzen müssen, daſs also auch die Jodverbindung von einer unsymmetrischen Formel des Thiosinamins durch Ringbildung und Jodwasserstoffabspaltung abzuleiten ist.

Darstellung der freien Base des Thiosinaminjodids mittels Silberoxyd.

Bei dem völlig gleichen Verhalten des Jodids und Bromids des Thiosinamins war zu erwarten, daſs ersteres, ebenso wie letzteres, durch Silberoxyd in die freie Base übergeführt werden konnte. Ich versetzte daher 4 g Thiosinaminjodid mit einer derartig berechneten Menge frischgefällten Silberoxyds, daſs auf 2 Moleküle Thiosinaminjodid ein Molekül Silberoxyd kam. Es spaltete sich sofort das als Jodwasserstoff vorhandene Jodatom ab, und die Flüssigkeit nahm stark alkalische Reaktion an. Beim Verdunsten des bitter und etwas schrumpfend schmeckenden Filtrates resultierte eine gummiartige Masse, die sich nur zum Teil wieder in Wasser oder Alkohol löste, während der gröſste Teil, der wahrscheinlich infolge Polymerisation eine Molekularveränderung erlitten hatte, ungelöst blieb. Das Filtrat nahm, beim nochmaligen Verdunsten über Schwefelsäure, dieselbe Beschaffenheit an.

In dem über Schwefelsäure getrockneten Präparate bestimmte ich den Gehalt an Jod und Schwefel nach dem Verfahren von Carius.

0,1763 g lieferten dabei 0,1692 g Ag J und 0,176 g $BaSO_4$.

	Gef.	Ber. für $C_4H_7JN_2S$
J	51.86	52,45
S	13,71	13,22.

Der zu hohe Befund an Schwefel und der zu geringe an Jod dürfte seine Erklärung darin finden, daſs das im geringen Ueberschuſs angewandte Silberoxyd auch einen geringen Teil des organisch gebundenen Jods eliminiert hat.

Maly hat für die in entsprechender Weise aus dem Bromid dargestellte, freie Base die Formel

$$C_4H_7BrN_2SOH$$

aufgestellt, in der Annahme, daſs 1 Atom Brom gegen die Hydroxylgruppe des feuchten Silberoxyds ausgetauscht sei. Falke hat indessen durch das Verhalten der freien Base gegen Jodäthyl und durch die Analogie der von Andreasch aus dem Dibrom-

propylharnstoff dargestellten Base, welche keine OH Gruppe enthält, das Unwahrscheinliche der Maly'schen Formel nachgewiesen. Durch meine Analyse wird Falke's Ansicht bestätigt; denn die Formel $C_4 H_7 JN_2 SOH$ würde nur 44,78 Proz. J und 12,35 Proz. S verlangen, während die von mir ermittelten Werte hinreichend auf die Formel $C_4 H_7 JN_2 S$ passen.

Einwirkung von Chlor auf Thiosinamin.

Der Umstand, daſs das Thiosinaminbromid und -jodid schon lange bekannt sind, während sich von einer entsprechenden Chlorverbindung keine Angaben in der Litteratur vorfinden, läſst vermuten, daſs Chlor nicht in der nämlichen Weise, wie Brom und Jod, auf eine alkoholische Thiosinaminlösung einwirken, sondern, vermöge seiner viel stärker oxydierend wirkenden Eigenschaften, eine tiefer greifende Zersetzung herbeiführen wird. Meine Vermutung sah ich durch das Experiment bestätigt.

In eine alkoholische, mäſsig konzentrierte Thiosinaminlösung leitete ich unter Abkühlung einen langsamen Chlorstrom, bis letzterer nicht mehr absorbiert wurde. Das Reaktionsgemisch wurde bei mäſsiger Wärme eingeengt und über Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Es fand jedoch keine Abscheidung von Krystallen statt, und es verblieb nur ein gelblicher Sirup, der sich auf Zusatz von Wasser schwach trübte. Da nun das Thiosinaminbromid und -jodid in Aether unlöslich sind, so ist diese Eigenschaft auch für die entsprechende Chlorverbindung vorauszusetzen; es konnte sich somit hierdurch eine Möglichkeit bieten, das eventuell gebildete Thiosinaminchlorid krystallisiert zu erhalten. Ich überschichtete demgemäſs eine alkoholische Lösung des Einwirkungsproduktes in einer Flasche mit Aether. Nach einigen Wochen war die alkoholische Schicht bis auf eine geringe ölige Flüssigkeit verschwunden. Von letzterer nahm ich mit einer Pipette einige Tropfen heraus, löste sie in salzsäurehaltigem Wasser und setzte zu je einer Probe Gold- und Platinchlorid zu. Da selbst nach längerem Stehen weder ein Niederschlag, noch eine Abscheidung von Krystallen zu bemerken war, die entsprechende Brom- und Jodverbindung aber mit diesen Agentien gut charakterisierte, schwer lösliche Verbindungen lieferte, so war es unwahrscheinlich, daſs sich Thiosinaminchlorid unter obigen Be-

dingungen überhaupt gebildet hatte. Unverändertes Thiosinamin konnte die ölige Flüssigkeit jedoch auch nicht enthalten, da dieses einerseits in Aether löslich ist, andererseits mit Platinchlorid eine unlösliche Doppelverbindung liefert.

Ich versuchte nun zu dem Thiosinaminchlorid auf andere Weise zu gelangen, nämlich durch direkte Einwirkung von trockenem Chlor auf gepulvertes Thiosinamin. Zu diesem Zweck breitete ich zerriebenes Thiosinamin in einer etwa 60 cm langen Glasröhre in dünner Schicht aus und liefs nun einen langsamen Chlorstrom darüber streichen.

Dafs Chlor auf Thiosinamin überhaupt einwirkte, konnte ich daran erkennen, dafs an der Eintrittsstelle des Chlors das Thiosinamin allmählich eine zähe und durchsichtige Beschaffenheit annahm, während gleichzeitig eine lebhafte Erwärmung zu bemerken war.

Bei fortgesetztem Durchleiten traten am andern Ende des Rohres saure Dämpfe aus, ein Zeichen, dafs Chlor nicht blos addierend auf die Allylgruppe, sondern auch substituierend wirkte. Nach etwa acht Stunden unterbrach ich den Chlorstrom; das Reaktionsprodukt löste ich in wenig Alkohol auf und versetzte es mit Aether im Ueberschufs; dabei entstand eine milchige Trübung, welche allmählich verschwand, während sich eine zähe, durchsichtige Masse zu Boden setzte. Letztere, welche eventuell Thiosinaminchlorid enthalten konnte, reinigte ich durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether. Als ich annehmen konnte, dafs alles unveränderte Thiosinamin auf diese Weise entfernt sei, versetzte ich den Rückstand mit Wasser, womit er eine etwas trübe Lösung gab, die aber durch Filtrieren geklärt werden konnte. Dieselbe lieferte die gleichen Reaktionen, wie das Brom- und Jodadditionsprodukt. Zur Analyse benutzte ich das Platinsalz und das Pikrat.

Das orangefarbene Platinsalz war amorph. 0,4937 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0194 g H_2O, welches wohl nur hygroskopische Feuchtigkeit sein mochte, und hinterliefsen beim Glühen 0,137 g Platin.

	Gefunden		Berechnet für $[C_4H_8N_2SCl_2]_2PtCl_4$.
Pt	1. für lufttrockne Substanz:	27,75	
	2. für die bei 100° getrocknete:	28,88	27,37

Wenn der für die lufttrockene Substanz gefundene Wert auch einigermafsen mit dem berechneten übereinstimmt, und der Verlust bei 100° durch Abgabe von etwas Chlor verursacht sein könnte, läfst mich doch die Analyse des Pikrates darauf schliefsen, dafs obiges Platinsalz kein einheitliches gewesen sei, sondern ein Gemisch aus dem Platindoppelsalz des Thiosinaminchlorids und dem des Propylen-ψ-Thioharnstoffs vorstellte. Letzteres konnte sich leicht bilden, da ja, wie oben erwähnt, bei dem Leiten von Chlor über Thiosinamin sich reichliche Mengen von Salzsäure bildeten, die ihrerseits auf eine neue Menge des Thiosinamins, in der von Gabriel angegebenen Weise, umlagernd wirken konnten.

Das Pikrat, dessen Schmelzpunkt bei 173—174° lag, lieferte bei einer Chlorbestimmung nach Carius folgendes Resultat:

0,1873 g ergaben 0,0230 g Ag Cl.

Gef.	Berechnet für $C_4H_7N_2SCl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
Cl. 3,04	9,35.

Leider ist es mir nicht gelungen, das Thiosinaminchlorid rein darzustellen. Immerhin aber geht aus Obigem hervor, dafs unter geeigneten Verhältnissen dasselbe neben anderen Körpern entsteht.

Versuche zur Ermittelung der Konstitution des Thiosinaminbromids resp. -jodids.

Nachdem ich somit durch Hervorhebung der gemeinschaftlichen Eigenschaften des Thiosinaminbromids und -jodids nachgewiesen habe, dafs beiden Körpern dieselbe Konstitution zukommen mufs, erübrigt es nun noch, diese selbst zu erforschen. Die Wege, welche sich dazu bieten, liegen, wie schon kurz angedeutet, in folgendem.

Da sich das Thiosinaminbromid resp. -jodid von der unsymmetrischen Formel ableiten, so kann denselben nur eine der Formeln

```
    NH                              NH
    ||                              ||
I.  C  —  S  —  CH2             II. C — S — CH2—CH2 Br, H Br,
    |           |                   |         |
    NH — CH2 — CH Br, HBr           NH   —   CH2
```

oder eine der beiden vorher sub III und IV angeführten, zukommen. Die letzteren beiden mögen aber zunächst, unter Berücksichtigung des von Falke konstatierten Imidcharakters der fraglichen Verbindung, als wenig wahrscheinlich aufser Acht gelassen bleiben.

Die zweite Formel, welche einen bromwasserstoffsauren β Brommethyläthylen ψ Thioharnstoff entsprechen würde, mufste den Vorzug verdienen, wenn es gelang, diese Verbindung durch naszierenden Wasserstoff, aus saurer oder alkalischer Quelle, zu dem β Methyläthylen ψ Thioharnstoff Gabriel's, den derselbe der Kürze wegen Propylen ψ Thioharnstoff nennt, zu reduzieren, oder wenn es gelang, durch Oxydation mittels Bromwasser zu einem Körper zu kommen der eine bromsubstituierte Methyltaurocarbaminsäure darstellte.

Die erste Formel hingegen mufste, als dem Thiosinaminbromid zukommend, anerkannt werden, wenn das Reduktionsprodukt nicht identisch mit dem β Methyläthylen ψ Thioharnstoff, sondern vielmehr mit einem wirklichen Propylen ψ Thioharnstoff war.

Gelang es nicht einen derartigen Propylen ψ Thioharnstoff zu erhalten, so blieb noch übrig, umgekehrt zu versuchen, einen β Monobrompropylen ψ Thioharnstoff durch Umlagerung von Bromthiosinamin darzustellen.

Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Thiosinamin in der Kälte.

Wird Thiosinamin mit rauchender Brom- oder Chlorwasserstoffsäure bei 100° in einer Druckflasche eine Stunde erhitzt, so geht dasselbe, wie Gabriel angiebt, in den halogenwasserstoffsauren β Methyläthylen ψ Thioharnstoff über. Der Vorgang verläuft nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{lcl} NH & & NH \\ \| & & \| \\ CSH & + HCl = & C - SH \\ | & & | \\ NHCH_2 - CH = CH_2 & & NHCH_2 - CH\,Cl - CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} NH & & NH \\ \| & & \| \\ CSH & = & C - S - CH - CH_3 \\ | & & | \qquad / \\ NH\,CH_2 - CH\,Cl - CH_3 & & NH - CH_2 \quad , HCl. \end{array}$$

Es wird also, unter Lösung der doppelten Bindung der Allylgruppe, zunächst HCl addiert, und zwar Chlor in der Mitte, H am Ende der Allylgruppe, und die dadurch entstehende Verbindung lagert sich im Augenblick des Entstehens, unter Ringbildung, in halogenwasserstoffsauren β Methyläthylen ψ Thioharnstoff um. Nun mufs es immerhin fraglich erscheinen, ob ein gleicher Prozefs bei

Einwirkung von Halogenwasserstoff in der Kälte vor sich gehen würde, oder ob sich da nicht das Halogen am Ende und der Wasserstoff in der Mitte anlagern könnte, und die dabei entstehende Verbindung beim Erwärmen alsdann ebenfalls unter Ringbildung eine Umlagerung zu halogenwasserstoffsauren Propylen ψ Thioharnstoff erfahren würde. Allerdings sind bisher fast keine Verbindungen mit doppelter Bindung bekannt, welche den Halogenwasserstoff in dieser Weise zu addieren vermöchten, vielmehr gilt als Regel, daſs das Halogenatom immer an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, welches mit den wenigsten Wasserstoffatomen verbunden ist.

Um dies zu ermitteln, löste ich 5 g Thiosinamin in möglichst wenig starker Bromwasserstoffsäure und leitete dann in diese Lösung, unter guter Kühlung, so lange Bromwasserstoff ein, bis nichts mehr absorbiert wurde. Es resultierte eine sirupartige, bräunliche Flüssigkeit, aus der sich aber freiwillig keine Krystalle abschieden. Ich lieſs nunmehr über Aetzkalk im luftverdünnten Raume verdunsten. Da aber, selbst nach monatelangem Stehen, keine Krystallisation eintrat, verdampfte ich einen Teil der sirupartigen Flüssigkeit auf dem Wasserbade, bis sich nur noch geringe Mengen von Bromwasserstoff entwickelten, verdünnte mit Wasser, setzte Chlorsilber, zur Umwandlung des Bromids in das Chlorid, zu und führte das Filtrat in das Platinsalz über. Auf Zusatz von Platinchlorid schied sich zunächst nichts aus, sondern erst beim Verdunsten über Schwefelsäure. Ich erhielt so gut ausgebildete, groſse Krystalle von rechteckiger Form, die wasserfrei waren, bei ca. 205° ohne zu schmelzen verkohlten und von der Farbe des Kaliumdichromats waren.

0,4234 lieferten beim Glühen 0,1288 Pt.

Gef.	Ber. für $[C_4H_8N_2S.HCl]_2PtCl_4$
Pt 30,42	30,3.

Das Platinsalz entspricht demnach vollkommen dem des β Methylaethylen ψ Thioharnstoffes Gabriels.

Da nun die Möglichkeit nahe lag, daſs sich zwar zuerst ein Additionsprodukt gebildet habe, dieses sich aber beim Eindampfen auf dem Wasserbade in den bromwasserstoffsauren β Methylaethylen ψ Thioharnstoff umgelagert habe, so verdünnte ich das ursprüngliche Einwirkungsprodukt mit Wasser und setzte es mit Chlorsilber um. Das Filtrat verwandelte ich in das Platin-, Goldsalz und das Pikrat.

Das dabei erhaltene Platinsalz glich in allen seinen Eigenschaften dem obigen.

0,4838 g des zerriebenen und bei 100 ° getrockneten Platinsalzes hinterließen beim Glühen 0,1463 g Pt.

	Gef.	Ber. für $[C_4H_8N_2S.HCl]_2 PtCl_4$
Pt	30,24	30,3.

Auf Zusatz von Goldchlorid entstand zunächst ein amorpher, gelbroter Niederschlag, der sich beim Erwärmen klar löste und beim Erkalten in gelbroten, federigen Blättchen auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt lag bei 192 °. Das Salz ist wasserfrei und zersetzt sich bei 100 ° bereits etwas.

0,2973 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,1274 g.

	Gef.	Ber. für $C_4H_8N_2S.HCl. AuCl_3$
Au	42,85	43,14.

Das Pikrat fiel zunächst als amorpher, käsiger Niederschlag aus; beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhielt ich es in federbartartigen Krystallen vom Schmelzpunkt 199 °. Gabriel giebt für das Pikrat des β Methylaethylen ψ Thioharnstoffs als Schmelzpunkt 198—200 ° an.

Die Krystallformen der Salze, ihre Schmelzpunkte und die analytischen Daten beweisen, daß Bromwasserstoff bereits bei gewöhnlicher Temperatur das Thiosinamin in dem Sinne Gabriel's umzulagern vermag. Dieselbe Erfahrung habe ich bei der Einwirkung von Jodwasserstoff gemacht. Das daraus dargestellte Goldsalz hatte genau dieselbe Krystallform, schmolz aber bereits bei 186—188°. Der Schmelzpunkt des Pikrates lag, übereinstimmend mit dem des durch Einwirkung von Bromwasserstoff dargestellten Salzes, bei 199°.

Diese Versuche lieferten demnach keinerlei Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Thiosinaminbromid's. Hingegen führten dieselben zur Entdeckung eines Irrtums, in dem sich Will und Falke befunden haben. Es handelt sich um das Platinsalz des Thiosinamins und das salzsaure Thiosinamin.

Will giebt an[1]): „Fällt man eine mit Salzsäure versetzte Auflösung von Thiosinamin mit Platinchlorid, so erhält man gelbrote Niederschläge, die jedoch, je nach der Bereitungsweise, nicht immer

1) Ann. f. Chem u. Pharm. 52, 11.

von gleicher Zusammensetzung sind. Einen schön krystallinischen Niederschlag von konstanter Zusammensetzung erhält man nur dann, wenn das Thiosinamin mit salzsaurem Gas gesättigt und die Auflösung mit Platinchlorid kalt gefällt wird.“ Auf diese Weise erhielt Will Salze von 30.3—31% Platingehalt. Der Umstand, daſs Will die kalte Fällung mit Platinchlorid betont, läſst darauf schlieſsen, daſs er den Chlorwasserstoff nicht blos in der Kälte, sondern auch in der Wärme hat einwirken lassen.

Demgemäſs leitete ich über trockenes Thiosinamin, das sich in einem Urohr befand, einen getrockneten Strom von Chlorwasserstoff, erst in der Kälte, dann bei 100°. Nach ca. sechsstündiger Einwirkung löste ich die gelbe, zähe Masse in Wasser und versetzte einen Teil davon mit wässriger Pikrinsäure. Ich erhielt einen amorphen Niederschlag, der sich beim Umkrystallisieren aus heiſsem Wasser in denselben federigen Krystallen ausschied, wie Gabriel's pikrinsaurer βMethylaethylen ψ Thioharnstoff, und deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 199—200° lag.

Einen andern Teil versetzte ich mit Platinchlorid. Es entstand sofort ein geringer, amorpher Niederschlag, den ich abfiltrierte, Im Filtrat schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure, neben geringen Mengen einer amorphen Verbindung, gelbrote Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser in derselben, nur etwas weniger scharf ausgeprägten Krystallform und von der gleichen Farbe resultierten, wie das βMethylaethylen ψ Thioharnstoff-Platinchlorid.

0,1963 g hinterlieſsen beim Glühen 0,0601 g Pt.

	Gef.	Ber. für $(C_4H_8N_2S.HCl)_2PtCl_4$
Pt	30,61	30,3.

Daraus geht unzweifelhaft hervor, daſs das konstant zusammengesetzte Thiosinaminplatinchlorid Will's nichts anderes als salzsaures βMethylaethylen ψ Thioharnstoff-Platinchlorid ist. Ebenso ist das von Falke nach Will's Vorschrift dargestellte salzsaure Thiosinamin das Chlorhydrat obiger Base, welches bei einem geringen Feuchtigkeitsgehalt überschüssigen Chlorwasserstoff mechanisch festhält. Dadurch erklärt sich die eigentümliche Verbindung von einem Molekül Thiosinamin mit nicht ganz zwei Molekülen Salzsäure.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, daſs ich ziemlich konstant zusammengesetzte Platindoppelsalze des Thiosinamins er-

halten habe, wenn ich eine wässrige Lösung des Thiosinamins (1:150) mit überschüssigem Platinchlorid versetzte. Diese Platinsalze waren fein-krystallinisch, von orangegelber Farbe und zersetzten sich bereits beim Trocknen im Wassertrockenschrank.

Zwei verschiedene Präparate gaben bei der Analyse folgende Daten:

1. 0,1979 g des über Schwefelsäure getrockneten Präparates hinterließen 0,0720 g Pt.
2. 0,2426 g derselben Substanz gaben 0,1925 g AgCl.
3. 0,2968 g eines anderen, ebenfalls über Schwefelsäure getrockneten Präparates hinterließen beim Glühen 0,1086 g Platin.

	Gefunden:			Berechnet für
	I	II	III	$[C_4H_8N_2S]_2PtCl_2 + HCl$.
Pt	36,38	—	36,6	36,5
Cl	—	19,63	—	20,0

Ob aber obige Formel dem Thiosinaminplatinchlorid wirklich zukommt, möchte ich dahingestellt sein lassen, da die Zusammensetzung des Salzes allzusehr von den Verhältnissen abhängig ist, unter denen es dargestellt wird.

Ein Salz von ähnlicher Zusammensetzung erhielt ich beim Fällen einer wässrigen Thiosinaminlösung, die mit dem gleichen Volumen 25 prozentiger Salzsäure versetzt war.

0,2533 g dieses Präparates gaben 0,0909 g Platin, entsprechend 35,88 Prcz.

Bei einer späteren Gelegenheit werde ich noch einmal auf diese Verbindungen zurückkommen.

Darstellung von Bromsenföl und Bromthiosinamin.

250 g Tribrompropan vom Siedepunkt 200° vermischte ich mit 500 g wasser- und alkoholfreien Aethers, dargestellt durch Ausschütteln des gewöhnlichen, käuflichen Aethers mit Wasser, Entwässern mit Chlorcalcium und Destillation über metallisches Natrium, und fügte dazu, nach Angabe von Tollens[1]), etwas mehr, als die zur Ueberführung des Tribrompropan in Dibrompropylen erforderliche Menge metallisches Natrium in dünnen Scheiben hinzu. Berechnet waren 20,5 g Natrium. Ich konnte dabei nicht, wie Tollens,

---

[1]) Annal. für Chem. u. Pharm. 156, 168.

eine Entwickelung selbstentzündlicher Gase konstatieren, vielmehr war die Einwirkung eine sehr allmähliche, bei geringer Wärme- und Wasserstoffentwickelung. Die von Tollens bemerkten Feuererscheinungen können daher nur, wie er selbst vermutet, von dem Vorhandensein gröfserer Quantitäten Wasser herrühren. Uebereinstimmend mit Tollens beobachtete ich indessen, dafs sich das Natrium mit einer intensiv indigoblauen Schicht überzog, welche bei dem weiteren Verlauf der Reaktion gelblich weifs wurde. Nach mehrtägiger Einwirkung in der Kälte, erhitzte ich dann das Gemisch am Rückflufskühler auf dem Damptbade so lange, bis alles metallisches Natrium in Bromnatrium übergeführt war. Die Flüssigkeit wurde von letzterem abfiltriert und mit Aether nachgewaschen. Dabei machte sich ein eigentümlich stechender Geruch bemerkbar, welcher auch die Augen sehr angriff und dieselben zu Thränen reizte. Der Aether wurde im Wasserbade abdestilliert (derselbe enthielt beträchtliche Mengen des stechend riechenden Körpers), und der Rückstand in einem Siedekolben der fraktionierten Destillation unterworfen. Die bei 140 bis 150^0 übergehenden Anteile wurden gesammelt und nochmals rectifiziert, wobei die bei 140—145^0 siedenden Anteile gesondert aufgefangen wurden. Die Destillationsrückstände von beiden Fraktionierungen, die unverändertes Tribrompropan enthielten, wurden noch einmal in der oben angegebenen Weise mit Natrium behandelt und weiter verarbeitet. Bei der Destillation des nach der Gleichung

$$C_3H_5Br_3 + Na = C_3H_4Br_2 + NaBr + H$$

gebildeten Dibrompropylen (α Epidibromhydrin) bemerkte ich, dafs dasselbe eine nicht unbeträchtliche Zersetzung erlitt; denn es entwickelten sich reichliche Mengen von gasförmigem Bromwasserstoff; auch fand ein fortwährendes Steigen und Fallen der Temperatur statt. Dafs aber das resultierende Produkt in der Hauptsache aus dem gewünschten α Epidibromhydrin bestand, konstatierte ich durch eine Bestimmung des Bromgehalts.

0,5816 g, mit Salpetersäurehydrat und Silbernitrat 3 Stunden auf 170—180^0 erhitzt, lieferten 1,048 g Ag Br.

	Gefunden:	Berechnet für $C_3H_4Br_2$
Br	78,49	80,00.

Die Ausbeute betrug wenig mehr als 80 gr.

Ueberführung des α Epidibromhydrins in Bromsenföl.

Zur Ueberführung des α Epidibromhydrins in Bromsenföl verfuhr ich nach den Angaben von Henry[1]).

α Epidibromhydrin wurde mit der fünffachen Menge Alkohol verdünnt und, nach Zusatz einiger Gramm Kaliumacetat (zur Bindung freier Bromwasserstoffsäure), mit der berechneten Menge Rhodankalium versetzt. Schon in der Kälte fand eine reichliche Abscheidung von Bromkalium statt. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch noch einige Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei die Flüssigkeit eine dunkelbraune Färbung annahm, welche bereits bei der Einwirkung in der Kälte in geringem Maſse aufgetreten war. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Bromkalium destillierte ich den Alkohol möglichst ab und jagte das gebildete Bromsenföl mit Wasserdämpfen über. Als das wässrige Destillat nicht mehr milchig, sondern klar abtropfte, vereinigte ich dasselbe und entzog ihm das Bromsenföl mit Aether. Nach dem Verdunsten desselben verblieb ein schwach bräunlich gefärbtes Liquidum, das einen intensiven Senfölgeruch besaſs. Der Versuch, einen Teil desselben durch direkte Destillation zu rektifizieren, miſslang, da schon bei etwa 170° eine tiefgreifende Zersetzung, unter Abscheidung von Kohle, stattfand. Diese Zersetzung muſs ihren Grund in beigemengten Verunreinigungen haben, da dem reinen Bromsenföl, nach Henry, der Siedepunkt 200° zukommt. Da es mir jedoch nur auf das Bromthiosinamin ankam, so verzichtete ich auf eine weitere Reinigung des Senföls, und ich versuchte, das Rohprodukt durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in ersteres überzuführen.

Ueberführung des Bromsenföls in das Bromthiosinamin.

Das Bromsenföl wurde mit überschüssigem, alkoholischen Ammoniak von 10 Proz. versetzt. Es entstand dadurch eine klare, schwach gefärbte Lösung; eine Einwirkung des Ammoniaks auf das Senföl konnte jedoch nicht bemerkt werden; auch gelinde Erwärmung, welche doch genügt, um gewöhnliches Allylsenföl in Thiosinamin zu verwandeln, führte hierbei nicht zum Ziele, vielmehr muſste ich die

[1]) Ber. V, 188.

Mischung stundenlang auf dem Dampfbade erhitzen und das dabei verdunstete Ammoniak mehrmals ersetzen.

Als das Gemisch dann nicht mehr nach Senföl roch, wurde es auf ein kleines Volumen eingeengt. Beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen von Krystallen aus, die in eine schwarzbraune zähe Masse eingebettet waren und von letzterer durch Abpressen zwischen Thonplatten getrennt wurden. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich weiſse, zu sternförmigen Drusen vereinigte Krystallnadeln. Ihr Schmelzpunkt lag bei 111°, stimmte also mit dem von Henry für das Bromthiosinamin angegebenen überein. Zur weiteren Identifizierung bestimmte ich den Brom- und Schwefelgehalt nach Carius.

0,3971 g gaben dabei 0,3800 g Ag Br und 0,4738 g $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4H_7BrN_2S$
Br	40,72	41,02
S	16,39	16,41.

Versuch, das Bromthiosinamin in den isomeren ψ-Thioharnstoff umzulagern.

Nachdem ich so unzweifelhaft die Identität des erhaltenen Produktes mit Henry's Bromthiosinamin bewiesen hatte, versuchte ich dasselbe nach der von Gabriel angegebenen Methode in den isomeren Pseudothioharnstoff umzulagern.

Dem Bromthiosinamin kommt nach der vorbeschriebenen Darstellungsweise die Konstitutionsformel

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CS \\ | \\ NH - CH_2 - CBr = CH_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} NH \\ \| \\ CSH \\ | \\ NH - CH_2 - CBr = CH_2 \end{array}$$

zu, wenn wir auch hier wieder zwei tautomere Formen annehmen. Bei Annahme der letzteren, die, mit Rücksicht auf das Thiosinamin, entschieden den Vorzug verdienen muſs, wird zu erwarten sein, daſs das Bromthiosinamin beim Erhitzen mit rauchender Chlor- oder Bromwasserstoffsäure zunächst durch Aufhebung der doppelten Bindung in einen Körper von der Konstitution

$$\begin{array}{l} NH \\ \| \\ CSH \\ | \\ NH - CH_2 - CHBr - CH_2X \end{array}$$

übergehen wird, der dann analog Gabriel's β-Methyläthylen-ψ-Thioharnstoff eine Umlagerung in den halogenwasserstoffsauren Monobrompropylen-ψ-Thioharnstoff erfahren wird. Die dabei entstehenden Körper könnten dann, je nach Anwendung des Chlor- oder Bromwasserstoffs mit dem Maly'schen Thiosinaminbromochlorid oder Thiosinaminbromid identisch sein.

Ich erhitzte also 2 g Bromthiosinamin mit 5 ccm rauchender Salzsäure $1^1/_2$ Stunde lang in einer Druckflasche auf 100°. Darauf vermischte ich die erkaltete, klare Flüssigkeit, in der sich alles Bromthiosinamin gelöst hatte, mit Wasser. Es entstand eine milchige Trübung, welche beim Erwärmen verschwand. Beim Erkalten schieden sich wieder weiße Krystallmassen aus, deren Schmelzpunkt bei 111° lag, die also aus unverändertem Bromthiosinamin bestanden. Die Mutterlaugen ließ ich über Aetzkalk verdunsten; es blieb schließlich ein gelblicher Sirup zurück, der mit wenig Wasser sich klar mischte, auf Zusatz von viel Wasser aber ebenfalls weiße Krystalle ausschied, die, wie der Schmelzpunkt lehrte, aus unverändertem Bromthiosinamin bestanden. Eine Addition von H Cl und eine Umlagerung im Sinne der Gabriel'schen Gleichung hatte also nicht stattgefunden.

Einen anderen Teil schloss ich mit rauchender Salzsäure in ein starkwandiges Glasrohr ein und erhitzte ihn zwei Stunden lang auf 120—130°. Das Produkt nahm ich mit Wasser auf, worin es sich, abweichend von dem nur auf 100° erhitzten Gemisch, völlig klar auflöste. Auf dem Dampfbade eingedampft, verblieb ein gelblich brauner Sirup, der selbst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallinisch erstarrte, auch nicht, als ich in den Sirup eine geringe Menge des nach Maly dargestellten Thiosinaminbromochlorids eintrug. Beim Stehen an feuchter Luft wurde der Sirup wieder dünnflüssig, während Thiosinaminbromochlorid unter gleichen Bedingungen unverändert blieb. Somit konnte das gebildete Produkt nicht mit letzterem identisch sein; vielmehr ist anzunehmen, daß die rauchende Salzsäure bei 120—130° tiefer zersetzend auf das Bromthiosinamin eingewirkt habe, wie ich mit Sicherheit daraus entnehmen kann, daß das Einwirkungsprodukt auf Zusatz von Natronlauge einen intensiven Geruch nach Ammoniak annahm.

Beim Behandeln von Thiosinamin mit gasförmigem Bromwasserstoff, und ebenso mit Jodwasserstoff, hatte ich konstatiert, dafs diese beiden Säuren bereits in der Kälte eine Umlagerung zu halogenwasserstoffsaurem β Methylaethylen φ thioharnstoff bewirken. Da ferner das Thiosinaminbromid sich durch gröfsere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, als das Bromochlorid, so versuchte ich endlich, Bromthiosinamin in analoger Weise mit H Br umzulagern.

Zu diesem Behufe schüttelte ich 2 g Bromthiosinamin mit 5 ccm 25 prozentiger Bromwasserstoffsäure in einer starkwandigen Flasche an und leitete dann so lange gasförmigen Bromwasserstoff ein, bis nichts mehr absorbiert wurde; dabei löste sich das Bromthiosinamin völlig auf. Darauf erhitzte ich die Lösung in der verschlossenen Druckflasche ca. 2 Stunden auf 100°. Das Einwirkungsprodukt war gelblich gefärbt. Einen Teil desselben dampfte ich auf ein kleines Volumen ein und verdünnte mit Wasser. Dabei schieden sich bräunlich gefärbte, harzige Massen ab, die nach einiger Zeit zum Teil krystallinisch erstarrten. Der gröfste Teil blieb in Lösung. Beim Verdunsten über Schwefelsäure schieden sich stark glänzende, undurchsichtige, weifse Krystallschuppen aus, die bei 213—215° unter Gasentwickelung schmolzen. Mithin war eine Veränderung des ursprünglichen Körpers vor sich gegangen; doch konnte die erhaltene Verbindung nicht mit Maly's Thiosinaminbromid identisch sein, da dieses bereits bei 139° schmilzt.

Das Material reichte leider nur zu einer Bestimmung des Brom- und Schwefelgehalts nach Carius zu.

0,2038 g lieferten dabei 0,2048 g Ag Br und 0,2542 g Ba SO_4.

Gefunden
Br 42,76
S 17,13.

Das unveränderte Bromthiosinamin erfordert 41,02 Br und 16,41 Proz. S. Diese Differenzen, sowie der bedeutend höher liegende Schmelzpunkt weisen auf eine Veränderung der Substanz hin; dieselbe konnte jedoch nicht im Sinne Gabriel's erfolgt sein, da eine solche Verbindung 57,97 Proz. Brom und 11,59 Proz. Schwefel voraussetzt. Nun enthielten die Mutterlaugen von obigem Körper reichliche Mengen von Ammoniumbromid neben geringen Mengen von Aminsalzen, wie ich beim Uebergiefsen derselben mit

Natronlauge deutlich am Geruch erkennen konnte. Um dieselben aber noch genauer nachzuweisen, destillierte ich die Mutterlaugen mit Natronlauge und fing das Destillat in verdünnter Salzsäure auf. Das Destillat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Platinchlorid versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich octoedrische Krystalle aus, die in ihrer Form vollständig dem Platinsalmiak glichen. Von dem getrockneten und zerriebenen Präparat versuchte ich den Schmelzpunkt zu bestimmen. Bei 260° jedoch war die Substanz weder geschmolzen, noch zeigte sie sonst bedeutende Zersetzung. Da nun die Platinsalze der in Frage kommenden Aminbasen sämtlich bei niedrigerer Temperatur schmelzen, so mufsten die Krystalle aus Platinsalmiak bestehen. Somit war erwiesen, dafs konzentrierte Bromwasserstoffsäure auf Bromthiosinamin ammoniakentziehend einwirkt, und zwar, wie die obigen analytischen Daten ergeben, entzieht dieselbe anscheinend aus zwei Molekülen Bromthiosinamin ein Molekül Ammoniak, so dafs dadurch ein Körper entsteht, der sich zum Bromthiosinamin vielleicht verhält, wie das Biuret zum Harnstoff. Eine derartige Verbindung würde 42,89 Proz. Brom und 17,16 Proz. Schwefel verlangen.

Diese Thatsachen veranlassen mich zu der Annahme, dafs dem Bromthiosinamin nicht die unsymmetrische Formel mit der Gruppe C-S·H, sondern die symmetrische mit der Gruppe C = S zukommt.

Verhalten des Thiosinaminjodids resp. -bromids gegen Reduktionsmittel.

1. Gegen Zinn und Salzsäure.

Der Versuch, das Jodid mit Zinnfolie und Salzsäure zu reduzieren, führte zu keinem Resultat, da infolge der dabei notwendigen Erwärmung eine tiefer greifende Zersetzung eintrat.

2. Gegen Natrium-Amalgam.

Durch Reduktion des Thiosinaminbromids mit Natriumamalgam in wässriger Lösung hat Falke ein Präparat erhalten, dessen Platinsalz in seiner prozentischen Zusammensetzung annähernd mit dem des β Methylaethylen ψ Thioharnstoffs übereinstimmte. Die physikalischen Eigenschaften waren aber so wesentlich abweichend, dafs kein Zweifel über die Verschiedenheit der beiden Körper

herrschen konnte. Falke verfuhr bei der Reduktion in der Weise, dafs er das Natriumamalgam in kleinen Portionen in die wässrige Lösung eintrug, so dafs eine ruhige Wasserstoffentwickelung stattfand. Bei allzu heftiger Einwirkung bemerkte er einen Geruch nach Cyan und Knoblauch, sowie die Abscheidung schmutzig grauer, zäher Massen. Erst nach beendigter Reduktion neutralisierte er mit Salzsäure.

Ich modifizierte sein Verfahren, von der Annahme geleitet, dafs die stark alkalische Flüssigkeit eine wesentliche Veränderung des Reduktionsproduktes herbeigeführt haben könnte, in der Art, dafs ich, sobald die Einwirkung eines kleinen Stückchens Natriumamalgam beendet war, erst mit Salzsäure sorgfältig neutralisierte, bevor ich neue Mengen von Natriumamalgam zusetzte. Dadurch vermied ich eine Zersetzung, wie sie sich durch den Geruch nach Cyan und Knoblauch bemerkbar gemacht hatte; hingegen fand auch hier eine geringe Abscheidung grünlich grauer, zäher Massen statt. Nach etwa achttägiger Einwirkung filtrierte ich die angesäuerte Flüssigkeit ab, versetzte sie mit Chlorsilber, dampfte, zur möglichsten Abscheidung des Chlornatriums, zur Trockne ein und extrahierte dann mit absolutem Alkohol. Das alkoholische Filtrat befreite ich vom Alkohol durch Erwärmen, nahm den Rückstand mit viel Wasser auf und verwandelte einen Teil desselben in das Platinsalz, einen andern in das Goldsalz.

Das Platinsalz fiel amorph aus; und zwar konnte man zwei verschieden gefärbte Niederschläge deutlich unterscheiden, eine hellgelbe Fällung, die sich zuerst abschied, und darüber eine tieforangegelbe. Eine Trennung der beiden Niederschläge durch Umkrystallisieren gelang nicht. Die davon ausgeführten Analysen bestätigen die Annahme, dafs man es mit einem Gemisch verschiedener Salze zu thun hat. Eine Beimengung von Halogennatrium konnte ich jedoch nicht konstatieren.

1. 0,1743 g Substanz lieferten 0,0520 g H_2O und 0,0790 g CO_2.

2. 0,2293 g von einer andern Fällung stammend, lieferten 0,0545 g H_2O und 0,1140 g CO_2.

3. 0,2035 g gaben 0,2177 g Ag Cl und 0,0713 g Platin.

4. 0,1776 g hinterliefsen beim Glühen 0,0647 g Pt.

5. 0,1035 g lieferten 0,1105 g Ag Cl.

	Gefunden:					Quotienten:
	I	II	III	IV	V	
C	12,36	13,56	—	—	—	5— 6
H	3,31	2,64	—	—	—	—16
Cl	—	—	26,46	—	26,41	4
Pt	—	—	35,04	36,43	—	1.

Die für Chlor und Platin gefundenen Werte sprechen für ein Platinosalz, welches etwa in ähnlicher Weise zusammengesetzt ist, wie Falke's Thiosinaminplatinchlorid. Die Farbe des Salzes entsprach demselben vollkommen. Die für Kohlenstoff gefundenen Werte weichen aber so wesentlich ab, daſs von einer einheitlichen Verbindung nicht die Rede sein kann. Die Verbrennungen wurden direkt im Sauerstoffstrome vorgenommen.

Das Goldsalz fiel als ein braunes, amorphes Pulver aus, verkohlte ohne zu schmelzen und lieſs sich weder aus salzsäurehaltigem Wasser, noch aus Alkohol umkrystallisieren.

0,5236 g hinterlieſsen beim Glühen 0,3442 g Gold. Dies entspricht einem Gehalt von 65,74 Proz.

Daraus geht hervor, daſs der aus dem Thiosinaminjodid durch Reduktion dargestellte Körper stark reduzierende Eigenschaften besitzen muſs, keinesfalls aber identisch mit dem β Methyläthylen ψ thioharnstoff, oder demselben auch nur ähnlich sein kann.

3. Gegen metallisches Natrium in alkoholischer Lösung.

Zu einer alkoholischen Lösung des Thiosinaminjodids fügte ich unter guter Abkühlung allmählich etwa die vierfache Menge metallisches Natrium hinzu.

Ein Geruch nach Cyan und Knoblauch, wie ihn Falke bei Reduktion des Thiosinaminbromids mit Natriumamalgam in wässriger Lösung wahrnahm, trat dabei nicht auf.

Als die Einwirkung in der Kälte nur noch eine sehr träge war, erwärmte ich gelinde die Flüssigkeit, die allmählich zu einem steifen Brei erstarrte. Auf Zusatz von Wasser löste sich derselbe vollkommen klar auf. Die klare Lösung wurde mit Salzsäure neutralisiert, mit Chlorsilber umgesetzt und nach dem Filtrieren eingedampft. Dabei schieden sich am Rande klebrige, gelbgefärbte, harzartige Massen aus, die ich zunächst unbeachtet lieſs. Die chlornatrium-

haltige Lösung wurde zur Trockne eingedampft und mit Alkohol extrahiert. Das alkoholische Extrakt wurde mit Wasser verdünnt und zur Verjagung des Alkohols eingedampft. Einen Teil der noch etwas Chlornatrium enthaltenden klaren Lösung versetzte ich mit Platinchlorid. Es fiel dadurch ein amorpher, gelber Niederschlag aus. Einen andern Theil versetzte ich, um ihn völlig frei von Chlornatrium zu bekommen, mit Wismutjodidjodkalium. Den dabei entstehenden Niederschlag saugte ich ab, verrieb ihn mit feuchtem Baryumkarbonat und filtrierte, nach dem Verdünnen mit Wasser, die Lösung klar ab.

Das darin als Chlorid resp. Jodid enthaltene Baryum entfernte ich durch einige Tropfen Schwefelsäure und die dadurch frei werdende Jodwasserstoffsäure durch Umsetzen mit Chlorsilber. Die dadurch erhaltene salzsaure Lösung der Base fällte ich endlich mit Platinchlorid. Der Niederschlag war ebenfalls amorph und glich dem obigen, direkt erhaltenen vollständig. Die Ausbeute war aber in beiden Fällen eine so geringe, daſs eine Analyse nicht möglich war, und stand in keinem Verhältnis zum angewandten Thiosinaminjodid.

Ich schritt nun zur Untersuchung der oben erwähnten, bräunlichen, harzigen Massen, die sich aus der chlornatriumhaltigen Flüssigkeit abgeschieden hatten. Nach Entfernung der Salzlösung und Nachwaschen mit etwas Wasser, erwies sich das harzige Produkt als löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Die wässerige Lösung wurde jedoch wieder als weiſser, flockiger Niederschlag durch Zusatz von Kochsalzlösung gefällt. Eine salzsaure Lösung lieſs ich freiwillig auf einem flachen Uhrglase verdunsten; doch erhielt ich dadurch keine Krystalle, vielmehr trocknete die Flüssigkeit nur zu einer durchscheinenden, amorphen, braunen Masse ein.

Ich führte deshalb die salzsaure Lösung in das Gold- und Platinsalz über.

Das Goldsalz bildete ein braunes, fein krystallinisches Pulver. Beim Trocknen über Schwefelsäure verlor es fast nichts an Gewicht, hingegen gab es bei 100° bedeutend ab, während sich gleichzeitig eine dunklere Färbung einstellte, so daſs eine Zersetzung des Goldsalzes anzunehmen war.

1. 0,2868 g verloren über Schwefelsäure 0,0043 g. durch Trocknen bei 100 ° 0,0275 g oder 9,59 Proz. Dieselbe Menge hinterliefs beim Glühen 0,1398 g Gold.

2. 0,2069 g der getrockneten Substanz gaben 0,1525 g Ag Cl.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_4 H_8 N_2 S \cdot HCl \cdot Au Cl$
Au	51,30	—	51,26
Cl	—	18,22	18,50.

Demnach hatte ich es mit dem Aurosalz einer Base zu thun, welche mit dem Gabriel'schen β-Methyläthylen-ψ-Thioharnstoff isomer war, die Analysen des Platinsalzes führten aber zu völlig anderen Resultaten. Die dabei gefundenen Werte führen zu der Annahme, dafs Natrium auf die alkoholische Lösung des Thiosinaminjodids in der Weise eingewirkt habe, dafs sich zunächst Natriumäthylat gebildet, und dieses, unter Abscheidung von Jodnatrium, in das Thiosinaminjodid für Jod eine Oxäthylgruppe eingeführt habe. Wodurch die damit nicht übereinstimmende Zusammensetzung des Goldsalzes herbeigeführt worden ist, vermag ich allerdings nicht zu entscheiden.

1. 0,3552 g des lufttrockenen, amorphen Platinsalzes verloren bei 100 ° 0,0177 g H_2O, welches ich aber als hygroskopische Feuchtigkeit ansprechen möchte. Bis zum konstanten Gewicht geglüht, verblieben 0,0886 g Platin.

2. 0,2490 des bei 100 ° getrockneten Salzes gaben 0,0669 g Platin.

3. 0.2096 g desselben Salzes gaben 0.1490 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.

4. 0,1448 g derselben Substanz gaben 0,1699 g Ag Cl.

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$[C_4 H_7 OC_2 H_5 - N_2S . HCl]_2 Pt Cl_4$
Pt	26,31	26,87	—	—	26,66
C	—	—	19,39	—	19,74
H	—	—	3,7	—	3,57
Cl	—	—	—	29,03	29,20.

4. Gegen Zink und Essigsäure.

Eine alkoholische Lösung von 5 g Thiosinaminjodid versetzte ich mit Zinkstaub und Eisessig und erwärmte das Gemisch gelinde, so dafs eine ruhige, gleichmäfsige Wasserstoffentwicklung stattfand. Der verdunstete Alkohol wurde von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach mehrtägiger Einwirkung wurde das ungelöste Zink von der trüben, rötlich gefärbten, nach Essigäther riechenden Flüssigkeit abfiltriert, und in dieselbe Schwefelwasserstoff eingeleitet, um das als Zink-

acetat vorhandene Zink zu entfernen. Das Filtrat davon wurde durch Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreit und darauf mit Chlorsilber behandelt. Dabei ballte sich letzteres zusammen, während gleichzeitig eine allmähliche Umsetzung zu Jodsilber stattfand. Die filtrierte, jodfreie Flüssigkeit war farblos und roch nach Essigsäure; auch enthielt sie natürlich etwas Zink in der Form des Chlorids, welches durch Schwefelwasserstoff nicht zu entfernen gewesen war. Einen kleinen Teil versetzte ich mit Pikrinsäure, wodurch ein amorpher, beim Erwärmen löslicher Niederschlag entstand. Beim Erkalten schied sich das Pikrat in gelbroten nicht krystallisierten Tröpfchen ab. Den Rest versetzte ich mit Goldchlorid und Salzsäure. Es entstand zunächst kein Niederschlag. Beim Stehen über Schwefelsäure schied sich längere Zeit metallisches Gold ab, von dem die Flüssigkeit durch Filtrieren wiederholt getrennt wurde. Endlich resultierten kugelige, rotbraune Krystalloide, die perlenschnurartig an einander gereiht waren und bei 174—175° schmolzen. Die Ausbeute stand jedoch auch hier in keinem Verhältnis zum angewandten Thiosinaminjodid, indem im ganzen nicht mehr als etwa 0,3 g des Goldsalzes gewonnen wurden. Die empirische Zusammensetzung stimmte mit der des Gabriel'schen Körpers überein, das Goldsalz unterschied sich aber wesentlich durch den Schmelzpunkt und die Krystallform.

0,2378 Substanz gaben 0,3017 g Chlorsilber. Das abgeschiedene metallische Gold wurde auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt gesammelt und geglüht; es betrug 0,1018 g.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8N_2SHCl.AuCl_3$
Au	42,81	43,13
Cl	31,25	31,17.

Da die Ausbeute an reduziertem Thiosinaminjodid eine so geringe war, so mufste dasselbe mit einem andern Körper eine unlösliche Verbindung gebildet haben, so dafs es schliefslich in den Filtraten nur noch in geringer Menge vorhanden war. Um dies zu ermitteln, reduzierte ich neue Mengen des Thiosinaminjodids in derselben Weise und beobachtete sorgfältig alle dabei zu Tage tretenden Erscheinungen.

Ich konstatierte dabei, dafs sich an den Wandungen des Gefäfses gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol nahezu unlösliche Massen absetzten. Woraus dieselben bestanden, konnte ich nicht

ermitteln; möglich jedoch, daſs es eine Doppelverbindung von Thiosinaminjodid mit Jodzink oder von reduziertem Thiosinaminjodid mit Jodzink vorstellte. Nach ca. achttägiger Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs wurde die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Zinkacetat abfiltriert und direkt, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Chlorsilber versetzt. Selbiges ballte sich wiederum zu zähen Klumpen zusammen. Beim Kochen verlor es diese zähe Beschaffenheit und wandelte sich in gelbes Jodsilber um. Die überstehende Flüssigkeit wurde, noch heiſs, abfiltriert. Beim Erkalten schieden sich dann glänzend weiſse, sehr voluminöse Krystallmassen aus, die aus äuſserst feinen, langen Nadeln bestanden. Dieselben wurden von den Mutterlaugen abfiltriert und über Schwefelsäure getrocknet. Durch Auskochen des Rückstandes mit den Mutterlaugen konnten noch mehrfach Krystallisationen derselben Verbindung erhalten werden.

Das getrocknete Präparat war von weisser, seidenglänzender Beschaffenheit, und nur an den Stellen, wo es mit Papier längere Zeit in Berührung gewesen, war es etwas grau gefärbt. Der Schmelzpunkt lag bei 87—88°. Auf dem Platinblech verbrannte es unter Zurücklassung von metallischem Silber. Ich hatte es also mit einer Silberverbindung zu thun, und zwar, wie sich herausstellte, mit einer Chlorsilberverbindung.

0,2175 g des zerriebenen Präparates wurden mit Salpetersäure von ca. 60 Proz. bis zur vollständigen Abscheidung des Chlorsilbers erwärmt. Die Menge desselben betrug 0,1189 g.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_8N_2S.AgCl$
54,67	55,30.

Im Filtrat war kein Chlor mehr nachzuweisen, wohl aber geringe Mengen von Silber; es erklärt sich dies daraus, daſs die starke Salpetersäure beim Kochen geringe Mengen von Chlor aus dem Chlorsilber austreibt, welches sich bei dieser Temperatur verflüchtigt. Infolgedessen bleibt der gefundene Wert etwas hinter dem berechneten zurück.

Das äuſsere der Verbindung, sowie der Gehalt an Chlorsilber erinnerten lebhaft an das Thiosinaminchlorsilber, welches Falke beschreibt. Zum weiteren Vergleiche mit Thiosinaminchlorsilber stellte ich mir eine Quantität dieser Verbindung durch Kochen von

Thiosinaminlösung mit Chlorsilber dar. Dabei bemerkte ich, daſs Thiosinamin in der Kälte fast gar nicht auf das Chlorsilber einwirkte; erst wenn eine gewisse Temperatur erreicht war, füllte sich auf einmal die gesamte Flüssigkeit mit flockigen Krystallmassen, wobei sie alkalische Reaktion annahm. Zur Lösung derselben ist es erforderlich, daſs Thiosinamin im Ueberschuſs vorhanden ist. Es scheiden sich alsdann im heiſsen Filtrat allmählich so reichliche Mengen dieser federigen Krystallmassen ab, daſs die gesamte Flüssigkeit zu einem Brei gesteht. Das durch Absaugen und Trocknen über Schwefelsäure erzielte Präparat glich in seinem Aeuſseren vollständig dem obigen, durch Reduktion des Jodids und darauf folgendes Behandeln mit Chlorsilber erhaltenen Körper. Der Schmelzpunkt lag allerdings um 2—3° höher, doch dürfte der niedrigere Schmelzpunkt des obigen Präparates durch geringe Verunreinigungen bedingt sein.

Durch Behandeln mit Ammoniak wurden beide Präparate bereits in der Kälte geschwärzt. Es schien demnach kaum zweifelhaft zu sein, daſs beide Körper mit einander identisch seien. Zum weiteren Nachweis der Identität zerlegte ich beide Verbindungen mit Schwefelwasserstoff; im Filtrat war bei beiden noch Silber nachzuweisen, welches erst auf Zusatz von Schwefelammonium vollständig ausfiel. Zur Trockne eingedampft und mit Aether extrahiert, schieden beide weiſse, durchsichtige Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei ca. 72° schmolzen, also aus Thiosinamin bestanden. Verschieden war nur die Bildungsweise der beiden Verbindungen; denn während, wie gesagt, Thiosinamin sich erst in der Wärme mit Chlorsilber verbindet, wirkt das Reduktionsprodukt bereits in der Kälte auf das Chlorsilber ein, wie man aus der zähen Beschaffenheit ersehen kann, welche letzteres im Moment des Eintragens annimmt. Es scheint mir wahrscheinlich zu sein, daſs dieses verschiedene Verhalten dadurch bedingt ist, daſs sich in dem Reduktionsprodukt bereits eine Zinksalzverbindung des Thiosinamins befindet, welche sich mit Chlorsilber natürlich leicht umsetzen kann.

Weiterhin versuchte ich auch die Kupferchloridverbindung aus dem Reduktionsprodukt darzustellen. Zu diesem Zweck benutzte ich das mit Zink und Essigsäure reduzierte Thiosinamin b r o m i d. Das klare Filtrat hiervon gab sofort, nach dem Verdünnen mit

Wasser, auf Zusatz von Kupferchlorid einen voluminösen, weifsen Niederschlag, der nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen sich als vollständig identisch erwies mit Thiosinaminkupferchlorür. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zerlegt, schied auch dieses Krystalle aus, die sich durch den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Quecksilberoxyd als Thiosinamin charakterisierten.

Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in wässriger Lösung machte ich dieselben Erfahrungen.

Die wässrige, reduzierte Flüssigkeit lieferte mit Chlorsilber direkt und in der Kälte reichliche Mengen weifser Krystallnadeln. Erst beim Erwärmen verschwanden dieselben, und es fand eine Abscheidung von Jodsilber statt; als dann das Filtrat hiervon von neuem mit Chlorsilber versetzt und gekocht wurde, resultierten reichliche Mengen von Thiosinaminchlorsilber. Ja, es gelang mir sogar, aus dem Reduktionsprodukt Thiosinamin selbst zu isolieren, indem ich die salzsaure Lösung direkt mit Schwefelammonium fällte, das Filtrat vom ausgeschiedenen Schwefelzink zur Trockne dampfte und dann mit Aether extrahierte. Die dabei erzielten Krystalle erwiesen sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren durch den Schmelzpunkt als reines Thiosinamin. Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, dafs bei der Reduktion mit Zink und einer Säure in alkoholischer oder wässriger Lösung aus dem Thiosinaminbromid oder -jodid Thiosinamin zurückgebildet wird; ob nebenbei noch andere Körper sich bilden, wage ich nicht zu entscheiden, möchte es aber aus folgendem Grunde glauben:

Das Platindoppelsalz des mit Natriumamalgam reduzierten Thiosinaminjodids war, wie ich oben gezeigt habe, kein einheitliches. Es bestand aus einem hellen, amorphen, sich zuerst abscheidenden Teil und einem orangegelben, fein krystallinischen, der sich in zweiter Linie abschied. Das Aeufsere dieses letzteren Salzes glich nun völlig dem von mir dargestellten Thiosinaminplatinchlorid, auch der Platingehalt stimmte annähernd mit dem des letzteren überein; die sonstigen Verschiedenheiten halte ich für bedingt durch die Beimischung des hellgelben Doppelsalzes. Ich möchte daher annehmen, dafs auch bei der Reduktion mit Natriumamalgam neben anderen Körpern Thiosinamin zurückgebildet wird.

Dieses Verhalten gegen Reduktionsmittel mufs als ein überaus auffälliges bezeichnet werden; denn selbst angenommen, dafs keine der oben für das Thiosinaminbromid angegebenen Konstitutionsformeln die richtige sei, so mufs doch unbedingt zugegeben werden, dafs durch Addition von zwei Atomen Brom die doppelte Bindung der Allylgruppe aufgehoben sein mufs. Es ist daher nicht leicht, eine genügende Erklärung dafür zu finden, dafs naszierender Wasserstoff durch Eliminierung der Halogenatome die doppelte Bindung wieder herzustellen vermochte. Vielleicht verläuft die Einwirkung des Wasserstoffs im statu nascendi, bei Annahme der oben für das Thiosinaminbromid aufgestellten Formeln, in folgender Weise:

I.

$$\begin{array}{lll} NH & & NH \\ \| & & \| \\ C - S - CH_2 & + 2H = & C{-}SH \quad CH_3 \\ | \qquad\quad | & & | \qquad\quad | \\ NHCH_2 - CHBr, HBr & & NHCH_2 - CHBr, HBr. \end{array}$$

oder II.

$$\begin{array}{lll} NH \quad CH_2Br & & NH \\ \| \qquad\quad | & & \| \\ C - S - CH & + 2H = & C{-}SH \quad CH^2Br \\ | \qquad\quad | & & | \qquad\quad | \\ NH - CH_2, HBr. & & NHCH_2 - CH_2, HBr. \end{array}$$

Die dabei entstehenden, um 2 Atome Wasserstoff reicheren Verbindungen sind aber unter den obwaltenden Bedingungen nicht existenzfähig, sondern spalten sich im Momente des Entstehens in Bromwasserstoff und Thiosinamin.

I.

$$\begin{array}{lll} NH & & NH \\ \| & & \| \\ CSH & = & CSH \qquad + HBr. \\ | & & | \\ NHCH_2 - CHBr - CH_3 & & NH - CH_2 - CH = CH_2. \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{lll} NH & & NH \\ \| & & \| \\ CSH & = & CSH \qquad + HBr. \\ | & & | \\ NHCH_2 - CH_2 - CH_2Br & & NHCH_2 - CH = CH_2. \end{array}$$

Die Wirkung des naszierenden Wasserstoffs würde demnach in einer Aufspaltung des Ringes bestehen; dafs eine derartige Wirkung wohl möglich sein wird, kann man daraus entnehmen, dafs eine ähnliche Aufspaltung auch durch Oxydation herbeigeführt wird, wie es Gabriel beim β Methylaethylen ψ Thioharnstoff nachgewiesen

hat, welcher bei der Oxydation in β Methyltaurocarbaminsäure übergeht. Für die Entscheidung der Frage, welcher von beiden obigen Formeln der Vorzug zu geben sei, ist dieses Verhalten insofern von Wichtigkeit, als bei Annahme der Formel I nicht leicht einzusehen ist, warum der intermediär gebildete Körper, welcher mit dem durch Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf Thiosinamin nach Gabriel intermediär entstehenden Additionsprodukt identisch sein müſste, nicht, wie dieser, bei der Abspaltung von Bromwasserstoff in β-Methyläthylen-ψ-Thioharnstoff übergeht.

Nun liegt allerdings die Möglichkeit vor, daſs sich wohl intermediär letztere Verbindung gebildet, durch weitere Einwirkung von Wasserstoff aber eine Rückbildung zu Thiosinamin erfahren habe. War dem so, so muſste andererseits der Gabriel'sche Körper, in gleicher Weise behandelt, ebenfalls Thiosinamin liefern. Das war aber nicht der Fall.

β-Methyläthylen-ψ-Thioharnstoff wurde in alkoholischer Lösung 5 Tage mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt. Die Flüssigkeit nahm dadurch eine bräunliche Farbe an. Ein Teil des Filtrats wurde mit wenig Chlorsilber gekocht; es trat keine sichtbare Veränderung ein. Auf Zusatz von Ammoniak entstand beim Kochen eine fast weiſse, voluminöse Verbindung. Thiosinamin oder reduziertes Thiosinaminbromid bildete unter gleichen Umständen Thiosinaminchlorsilber und beim Erhitzen mit Ammoniak Schwefelsilber.

Ein anderer Teil wurde mit Kupferchlorid versetzt: Es entstand dadurch zunächst keine Fällung; erst nach mehrstündigem Stehen entstand ein voluminöser Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniak und durch Erhitzen damit fast vollständig auflöste. Es blieb nur eine geringe Menge eines braunen Körpers ungelöst.

Reduziertes Thiosinaminbromid gab mit Kupferchloridlösung sofort einen Niederschlag, der beim Kochen mit Ammoniak reichliche Mengen von Schwefelkupfer abschied.

Demnach war also der β-Methyläthylen-φ-Thioharnstoff durch Reduktion nicht in Thiosinamin zurückgeführt worden. Andrerseits möchte ich hier das Verhalten gegen ammoniakalische Chlorsilberlösung hervorheben. Wie oben gesagt, ruft letztere in der Lösung des β-Methyläthylen-ψ-Thioharnstoffs einen fast weiſsen, voluminösen Niederschlag hervor. Einen Niederschlag von dem gleichen Aeuſseren

erhielt ich, wenn ich Thiosinaminbromochlorid oder -jodochlorid mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung versetzte. Dieses Verhalten, wie die Unfähigkeit letzterer Verbindungen, mit neutralem Chlorsilber zu reagieren, macht ihrerseits die nahe Verwandtschaft des β-Methyläthylen-ψ-Thioharnstoffes mit dem Thiosinaminbromid oder -jodid im hohen Grade wahrscheinlich. Auf Grund dieser Thatsachen möchte ich daher der zweiten Formel den Vorzug geben und das Thiosinaminbromid resp. Jodid als Monobrom- resp. Monojodsubstitutionsprodukte des β-Methyläthylen-ψ-Thioharnstoffes ansprechen.

Gabriel hat seine Pseudothioharnstoffe auch durch Einwirkung von Rhodankalium auf bromwasserstoffsaures Bromalkylamin dargestellt. Es konnte daher eventuell gelingen, durch analoge Behandlung von bromwasserstoffsaurem Dibromallylamin mit Rhodankalium einen β-Monobrommethyläthylen-ψ-Thioharnstoff zu erhalten. Zu diesem Behufe erwärmte ich, nach Gabriel, eine konzentrierte, wässerige Lösung von 5 g Dibromallylaminbromhydrat mit 2 g Rhodankalium auf dem Wasserbade. Es resultierte auch hier zunächst eine zähe Masse, in welcher sich das ausgeschiedene Bromkalium befand, wie es Gabriel bei der Darstellung des Aethylen-ψ-Thioharnstoffes erwähnt; aber während bei letzterem Körper das Einwirkungsprodukt bei weiterem Erwärmen zu einer krystallinischen, harten Kruste erstarrt, blieb bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Dibromallylaminbromhydrat, selbst nach sechsstündigem Erwärmen, die zähe Beschaffenheit bestehen.

Da aber eine Umwandlung bereits eingetreten war (eine Probe, in Wasser gelöst, gab mit Eisenchlorid nicht mehr die Rhodanreaktion), so extrahierte ich die zähe Masse mit heifsem, absoluten Alkohol. Beim Verdunsten verblieb ein gelblicher Sirup, der nicht krystallisierbar zu sein scheint; auch durch ein Kryställchen des Thiosinamindibromids, mit dem die entstandene Verbindung eventuell identisch sein konnte, wurde eine Krystallisation nicht angeregt.

Durch Ueberschichten der alkoholischen Lösung mit Aether wurden ebenfalls keine Krystalle hervorgerufen; es schied sich nur eine gelbliche, zähe, ölige Flüssigkeit ab.

Einen andern Teil führte ich durch Chlorsilber in das Chlorhydrat über und verwandelte dasselbe in das Platinsalz. Dasselbe fiel amorph aus, löste sich beim Erwärmen auf, schied sich aber

beim Erkalten wieder amorph ab, war bei 100° ziemlich beständig und enthielt 28,27 Proz. Platin.

0,1185 hinterließen beim Glühen 0,0335 g Pt.

Das Thiosinaminbromochlorid erfordert 24,36 Proz. Pt und ist fein krystallinisch.

Wiederholte Versuche, unter veränderten Bedingungen, haben stets das Gleiche ergeben. Das vom Bromkalium durch absoluten Alkohol befreite Reaktionsprodukt war in keinem Falle krystallisierbar; das Platinsalz war in seinen äußeren Eigenschaften stets gleich, war aber nie ganz einheitlich. Stets lagerte sich auf einer hellen amorphen Ausscheidung nach einiger Zeit ein orangegelber krystallinischer ab.

Die von einem solchen Präparat ausgeführten Analysen haben folgendes ergeben:

1. 0,145 g Subst. gaben 0,0406 g Pt.
2. 0,2159 g Subst. gaben 0,3303 g Ag Cl und Ag Br.
   0,2784 g davon verloren im Chlorstrom 0,0226 g.

	Gefunden: I	II	Quotienten
Pt	28,00	—	1
Cl	—	25,74	5,04
Br	—	21,62	1,88.

Diese Daten beweisen, daß kein einheitliches Produkt vorliegt. Außerdem konnte ich stets geringe Mengen von Kalium im Glührückstande nachweisen, so daß die Analysen zu unzuverlässig sind, um einen sichern Schluß auf die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung ziehen zu können. Zweifellos aber ist sie nicht identisch mit dem Thiosinaminbromochlorid-Platinchlorid.

Da sie somit keinen Beitrag zur Entscheidung der Frage zu liefern vermag, habe ich die weitere Untersuchung aufgegeben.

Oxydationsversuche.

1. Oxydation des Thiosinaminbromids mit Bromwasser.

Gabriel erhielt bei der Oxydation seines β-Methyl-äthylen-ψ-Thioharnstoffs mit Bromwasser zunächst einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder auflöste. Beim Verdunsten

verblieb ein Sirup, der, in wenig warmem Wasser gelöst, beim Erkalten weifse Krystalle von β-Methyltaurocarbaminsäure ausschied.

Als ich das Thiosinaminbromid in derselben Weise behandelte, erhielt ich ebenfalls einen voluminösen Niederschlag, der sich aber beim Erwärmen nicht wieder völlig auflöste; vielmehr ballte sich der gröfste Teil zu schwach gelblich gefärbten, leicht zerreiblichen Massen zusammen. Letztere filtrierte ich von dem Gelösten ab, wusch mit Wasser nach und trocknete sie erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100°. Dabei bemerkte ich, dafs der Körper stark ätzende Eigenschaften besafs: Das Papier, zwischen dem es getrocknet wurde, nahm eine brüchige Beschaffenheit an; feuchtes, blaues Lackmuspapier wurde intensiv gerötet.

Der Körper besafs also die Eigenschaften einer Säure, hatte aber, wie untenstehende Analysen lehren, keine konstante Zusammensetzung. Einen sichern Schlufs auf die Natur des Körpers vermag ich demnach nicht zu ziehen, nur scheint aus den gewonnenen Daten soviel mit Sicherheit hervorzugehen, dafs Bromwasser auf das Thiosinaminbromid nicht blos oxydierend einwirkt, sondern auch bromsubstituierend und tiefer zersetzend; denn je nach der Einwirkungsdauer des Bromwassers erhielt ich Körper, die, bei sonst äufserst ähnlichen physikalischen Eigenschaften, im Bromgehalt zwischen 35,2 und 45,66 Proz., im Stickstoff zwischen 8,13 und 14,07 Proz., im Schwefelgehalt zwischen 9,34 und 10,95 Proz. schwankten.

Um mich zu überzeugen, dafs ich das Thiosinaminbromid in analoger Weise behandelte, wie Gabriel den β-Methyl-äthylen-ψ-Thioharnstoff, oxydierte ich einige Gramm letzteren Körpers genau in derselben Weise, wie mein Thiosinaminbromid. Ich fand dabei nur die Angaben Gabriel's bestätigt, indem ich mit leichter Mühe zum Oxydationsprodukt, der β-Methyltaurocarbaminsäure gelangte. Letztere sintert bei 196° und schmilzt unter Gasentwickelung bei 198—205°. Der obige amorphe Körper schmolz überhaupt nicht, sondern verkohlte nur beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Von dem bei 100° getrockneten Körper habe ich folgende Analysen ausgeführt:

1. Mit Bromwasser in starkem Ueberschufs auf ein kleines Volumen eingedampft.

a) 0,2533 g Substanz gaben 0,265 g Ag Br und 0,1723 g Ba SO_4.

b) 0,3060 g Substanz lieferten 0,2433 g CO_2 und 0,0808 g H_2O.

c) 0,1923 g gaben (nach Dumas) 23,5 ccm Stickstoff bei 748 mm Druck und 15° C.

2. Wie sub 1 dargestellt.

0,1952 g gaben 0,1987 g Ag Br und 0,1400 g Ba SO_4.

3. Wie obiges dargestellt.

0,215 g, mit Natriumkarbonat geglüht, ergaben nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf titrimetrischem Wege 45,66 Proz. Brom.

4. Mutterlaugen von der Darstellungsweise des Thiosinaminbromids mit überschüssigem Brom oxydiert und auf die Hälfte eingedampft.

a) 0,3678 g Substanz lieferten 0,2592 g CO_2 und 0,0883 g H_2O.

b) 0,3781 g gaben (nach Dumas) 26,7 ccm N bei 14° C und 744 m/m Druck.

5. Filtrat vom ausgeschiedenen Oxydationsprodukt im Exsiccator verdunstet und mit Wasser verdünnt. Die dabei sich ausscheidenden amorphen Massen wurden bei 100° getrocknet und analysiert.

a) 0,2002 g Substanz gaben 0,1650 g CO_2 und 0,0520 g H_2O.

b) 0,1516 g gaben (nach Dumas) 15,1 ccm N bei 19° C. und 750 m/m Druck.

c) 0,0781 g gaben nach Carius 0,0790 g Ag Br.

6. Die wässrige Lösung des Bromids wurde mit überschüssigem Bromwasser versetzt und nur bis zur Entfärbung erwärmt. Das Ausscheidungsprodukt wurde dann sofort abfiltriert und nach dem Trocknen analysiert.

a) 0,2820 g Substanz lieferten 0,2265 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.

b) 0,3327 g nach Kjeldahl behandelt. Das daraus gewonnene Ammoniak saturierte 29,00 ccm $^1/_{10}$ N. Salzsäure.

c) 0,2252 g gaben nach Carius 0,1863 g Ag Br und 0,1869 g Ba SO_4.

Gefunden.

	I			II	III	IV		V			VI		
	a	b	c			a	b	a	b	c	a	b	c
C	—	21,68	—	—	—	19,22	—	22,5	—	—	21,9	—	—
H	—	2,93	—	—	—	2,67	—	2,89	—	—	3,02	—	—
Br	44,52	—	—	43,44	45,66	—	—	—	—	43,05	—	—	35,2
S	9,34	—	—	9,85	—	—	—	—	—	—	—	—	10,95
N	—	—	14,07	—	—	—	8,13	—	11,3	—	—	12,23	—

Berechnet für

	Monobrom-	Dibrom-
	Methyltaurocarbaminsäure.	
C	18,35	14,12
H	3,45	2,35
Br	30,65	47,06
S	12,26	9,41
N	10,73	8,24

Das Filtrat von dem beim Eindampfen unlöslichen Körper, welches auf Zusatz von Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag von Baryumsulfat gab, wurde auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen gebracht und dann über Aetzkalk im Vacuum verdunstet. Es verblieb ein bräunlicher Sirup, der durch Reiben nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. An der Luft zog derselbe Feuchtigkeit an und wurde dünnflüssig, wahrscheinlich infolge des Gehaltes an freier Schwefelsäure. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich amorphe Massen aus, die sich beim Eindampfen wieder lösten. Durch wiederholtes Auflösen in viel Wasser, Filtrieren und Verdunsten bis zum dicken Sirup wurden die amorphen Massen vollständig entfernt. Der zurückbleibende Sirup war als solcher nicht analysierbar. Ich versuchte ihn daher durch Ueberführung in das Silbersalz in analysierbare Form zu bringen. Zu diesem Behufe wurde die verdünnte Lösung mit Silbernitrat im Ueberschuſs versetzt, das dabei sich ausscheidende Bromsilber abfiltriert, und das Filtrat vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert. Dabei schied sich ein voluminöser, amorpher Niederschlag aus, der nach dem Absaugen, über Schwefelsäure getrocknet wurde. Dabei schrumpfte er zu einer hornartigen, schwärzlich gefärbten Masse zusammen, die von dem anhaftenden Filtrierpapier nur unvollkommen getrennt werden konnte.

0,3162 g hinterlieſsen beim Glühen im Wasserstoffstrome 0,0713 g metallisches Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_8BrN_2SO_4 . Ag$
Ag 22,55	29,35.

Aus vorstehenden Beobachtungen geht hervor, daſs sich das Thiosinaminbromid anders, wie der β Methylaethylen-ψ-Thioharnstoff bei der Oxydation mit Bromwasser verhält. Vor allem bezeichnend ist, meiner Ansicht nach, daſs Brom hierbei zwar oxydierend wirkt, zugleich aber auch substituierend, während der β Methylaethylen-ψ-Thioharnstoff nur oxydiert wird.

2. Oxydation des Thiosinaminbromids mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Eine ähnliche Wahrnehmung hat Prager bei der Oxydation der ψ Thioharnstoffe, welche einen aromatischen Rest enthalten, bemerkt; auch er erhielt dabei stets ein bromhaltiges Produkt. Hingegen verlief die Oxydation verhaltnismäſsig glatt bei Anwendung

von chlorsaurem Kali und Salzsäure, zumal wenn nicht zu grofse Portionen auf einmal dargestellt wurden.

Ich verfuhr deshalb genau nach seiner Vortchrift. Je 5 g Thiosinaminbromochlorid wurden in 25 ccm Wasser gelöst, mit 25 ccm rauchender Salzsäure versetzt und allmälig mit der berechneten Menge zerriebenen Kaliumchlorats (2,7 g) behandelt.

Beim jedesmaligen Eintragen entstand eine braungelbe Färbung, die aber allmälig in blafsgelb überging. Nach vollendeter Einwirkung wurde das Reaktionsgemisch bis nahezu zur Trockne bei mäfsiger Wärme eingedampft und vom ausgeschiedenen Chlorkalium durch Extraktion mit Alkohol nach Möglichkeit befreit. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung verblieb ein schwach gelb gefärbter Sirup, der beim Reiben mit einem Glasstab zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Nach dem Absaugen auf Thontellern wurde das weifse Pulver aus Wasser umkrystallisiert, wobei es in derben Krystallen erhalten wurde.

Dieselben reagierten stark sauer und schmolzen unter Aufbrausen bei ca. 210°. Die Ausbeute betrug etwa 40 Proz.

Die davon ausgeführten Analysen haben folgendes ergeben:

1. 0,5480 gaben 0,3370 CO_2 und 0,1398 H_2O.
2. 0,3812 lieferten 0.3130 g $BaSO_4$.

Die gleichzeitig ausgeführte Brombestimmung erwies sich als unbrauchbar, da, wie sich später herausstellte, das Präparat aufser Brom auch Chlor enthielt.

3. 0,4494 g Substanz leferten 0,5016 g $AgCl + AgBr$, 0,4443 g davon verloren im Chlorstrome 0,0604 g.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I	II	III	$C_4H_8BrClN_2SO_4$
C.	16,78	—	—	16,24
H.	2,83	—	—	2,71
S.	—	11,28	—	10,83
Br.	—	—	27,26	27,07
Cl.	—	—	11,74	12,00

Demnach ist die Verbindung als eine β-Chlorbrom-Methyltaurocarbaminsäure aufzufassen. Neben der Oxydation hat aber auch hier eine Substitution durch ein Atom Chlor stattgefunden War nun diese Säure von gleicher Struktur, wie die β-Methyltaurocarbaminsäure Gabriels, so mufste es eventuell gelingen, zu

letzterer selbst durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff zu gelangen.

Demgemäfs wurden 10 g Säure in Wasser gelöst und mit so viel granuliertem Zink versetzt, dafs von letzterem das 2½ fache der theoretischen Menge vorhanden war. Unter äufserst lebhafter Wasserstoffentwickelung begann sich das Zink zu lösen, und es wurde erst dann verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, als die Einwirkung langsamer zu werden begann. Nachdem alles Zink gelöst war, wurde die etwas eingedampfte Flüssigkeit mit viel Alkohol von 96 Proz. versetzt und nach eintägigem Stehen vom ausgeschiedenen Zinksulfat durch Filtration getrennt. Um gelöstes Chlor- und Bromzink zu entfernen wurde die wiederum eingedampfte Flüssigkeit mit Silberkarbonat im Ueberschufs kurze Zeit gelinde erwärmt; im Filtrat wurde das gelöste Silber und geringe Mengen noch vorhandenen Zinks durch Schwefelammonium und die dadurch gebildeten Ammoniumsalze durch Platinchlorid in alkoholisch-ätherischer Lösung entfernt. Das überschüssige Platinchlorid wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Nach einiger Zeit schieden sich fast weifse Krystalle aus, die in ihrer Form, Löslichkeitsverhältnissen und Schmelzpunkt durchaus mit der β-Methyltaurokarbaminsäure übereinstimmten.

Die Analyse bestätigte die Identität.

1. 0,2358 g gaben nach Carius 0,2990 g Ba SO_4.
2. 0,2774 g gaben 0,2662 g CO_2 und 0,1375 H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I	II	$C_4H_{10}N_2SO_4$
S	17,51	—	17,58,
C	—	26,17	26,37,
H	—	5,51	5,49.

Zum Schlufs versuchte ich die so erhaltene β-Methyltaurokarbaminsäure nach dem Vorgange Gabriel's in das β-Methyltaurin überzuführen.

Zu diesem Behufe wurden 1,5 g Säure mit 6 g krystallisiertem Baryt und 6 ccm Wasser im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden auf 140—150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich fast kein Druck. Der Inhalt, welcher stark nach Ammoniak roch, wurde zum Kochen erhitzt, mit Kohlensäure gesättigt und nach dem Filtrieren mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Befremdender Weise

jedoch konnte die eingeengte Flüssigkeit nicht direkt zur Krystallisation gebracht werden; vielmehr verblieb ein sauer reagierender Sirup, in dem allerdings auf Zusatz eines kleinen Kryställchens von β-Methyltaurin eine reichliche Krystallisation angeregt wurde; beim Versuche aber, dieselben durch Abpressen zwischen Thonplatten zu isolieren, lösten sich dieselben in der äufserst hygroskopischen Verunreinigung wieder auf.

Die Unlöslichkeit des β-Methyltaurins in Alkohol und Aether gaben mir jedoch ein Mittel in die Hand, dasselbe rein zu erhalten. Eine wässrige Lösung wurde successive mit dem 3fachen Vol. Alkohol und einem Vol. Aether versetzt.

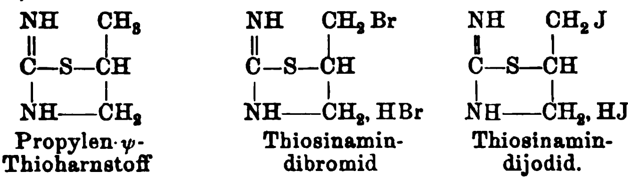
Nach kurzem Stehen schied sich das β-Methyltaurin in kleinen Tafeln und zu Drusen vereinigten Krystallen aus, die jetzt leicht aus Wasser krystallisierten.

Eine Bestimmung des Schwefelgehaltes bewies die Identität mit Gabriel's β-Methyltaurin.

0,1880 g Substanz lieferten 0,3190 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_9NSO_3$
S 23,30	23,02.

Somit ist der exakte Nachweis geliefert, dafs den Halogenadditionsprodukten des Thiosinamins dieselbe Struktur zukommt, wie dem β-Methylaethylen-ψ-Thioharnstoff, dafs dieselben also nur als Monohalogensubstitutionsprodukte jenes Propylen ψ-Thioharnstoffs Gabriels aufzufassen sind:



Propylen-ψ-Thioharnstoff — Thiosinamindibromid — Thiosinamindijodid.

Einwirkung von Jodmethyl auf die freie Base des Thiosinamindibromids.

Der β-Methyläthylen-ψ-Thioharnstoff vereinigt sich mit Jodmethyl zu einer gut krystallisierten Verbindung, die bei 171—172° schmilzt. Falke hat die freie Base des Thiosinamindibromids mit Jodaethyl behandelt, ohne jedoch zu einem glatten Additionsprodukt gelangt

zu sein. Da aber das Thiosinamindibromid, wie durch vorstehende Untersuchungen nachgewiesen ist, ein bromsubstituierter β-Methylaethylen ψ Thioharnstoff ist, so ist dies abweichende Verhalten schwer zu begreifen und kann wohl nur in der Darstellungsweise seine Erklärung finden. Ich wiederholte daher den Versuch mit Jodmethyl und verfuhr dabei folgendermafsen:

5 g Thiosinaminbromid wurden in Methylalkohol gelöst und mit einer berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge und mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war die alkalische Reaktion verschwunden, die Einwirkung also beendet. Die vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrierte Flüssigkeit schied beim Verdunsten schön ausgebildete, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 183—184° aus. Eine Jod- und Brombestimmung bewies, dafs ein Jodmethylat des β Brommethylaethylen-ψ-Thioharnstoffs vorlag.

0,5944 g Substanz gaben 0,7431 g AgBr + AgJ. 0,6707 g davon verloren beim schwachen Glühen im Bromstrome 0,0731 g.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_9BrN_2S . HJ$
Br 24,21	23,74
J 36,82	37,7.

Mit Chlorsilber behandelt wurde Jod gegen Chlor ausgetauscht; wie sich aber nachher herausstellte, war die Umwandlung keine quantitative, vielmehr blieb, selbst beim Eindampfen mit überschüssigem Chlorsilber bis zur Trockne, das Präparat jodhaltig. Dasselbe schmolz bei 171—172°.

Hingegen wurde der Verbindung durch Behandeln mit Silbernitrat in der Kälte alles Jod entzogen und gegen Chlor eingetauscht. Die nach Entfernen des überschüssigen Silbernitrats mittelst Salzsäure dargestellten Gold- und Platindoppelsalze waren verhältnismäfsig leicht löslich und krystallisierten in schön ausgebildeten Blättchen resp. Nadeln. Das Goldsalz schmolz bei 132—133°.

1. 0,2397 g Substanz gaben 0,0863 g Au
2. 0,3774 g „ „ 0,1550 g CO_2 und 0,0645 H_2O.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für: $C_5H_{10}N_2SBrCl . AuCl_3$
Au	36,00	—	35,83
C	—	11,20	10,94
H	—	1,89	1,82.

0,3306 g des Platinsalzes gaben 0,0768 g Pt.

Gefunden: Berechnet für $(C_5H_{10}N_2SBrCl)_2PtCl_4$
Pt 23,23 23,50.

Somit war eine Methylierung der Base erreicht.

Ihr kommt analog dem ν-Methyl β-Methylaethylen ψ-Thioharnstoff die Strukturformel

$$\begin{array}{l} CH_2Br.CH-S \\ \quad\quad\quad | \quad\quad \searrow C = NH \\ \quad\quad\quad CH_2-N(CH_3) \nearrow \end{array}$$

zu und ist mit der durch Einwirkung von Brom auf Methylthiosinamin entstandenen Base nicht identisch, wie auch die wesentlichen Differenzen in den Schmelzpunkten der verschiedenen Salze lehren, sondern nur isomer.

Letzterer kommt die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Br.CH-S \\ \quad\quad\quad | \quad\quad \searrow C-NH(CH_3) \\ \quad\quad\quad CH_2-N \nearrow \end{array}$$

zu.

Ueber einige Abkömmlinge der Sulfometabrombenzoesäure.

Von Dr. Carl Böttinger.

(Eingegangen den 19. XI. 1895.)

Vor Kurzem habe ich in der Chemiker-Zeitung [1]) die Methode beschrieben, nach welcher sich das Dichlorid der von mir schon im Jahre 1874 bereiteten Sulfoparabrombenzoësäure [2]) darstellen läfst. Das Verfahren ist begründet auf die Wahrnehmung, dafs beim Schütteln einer ätherischen oder petrolätherischen Lösung des Gemisches von Phosphoroxychlorid und Sulfochloridparabrombenzoylchlorid mit Wasser das Erstere zersetzt wird und dafs seine Umsetzungsprodukte mit Wasser von Letzterem gelöst werden, während das Chlorid der organischen Säure unter diesen Verhältnissen ziemlich geschützt und in den organischen Solventien gelöst bleibt.

Ich habe nunmehr auch das Dichlorid der Sulfometabrombenzoesäure, welches nach älteren Angaben ein Oel sein soll, nach

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1895, 19 No. 75.
[2]) Berichte der d. chem. Gesellsch. 1874. 1781.

demselben Verfahren bereitet, und ich erlaube mir im Nachfolgenden über diesen Gegenstand zu berichten. Die zu dem Versuch verwendete Sulfometabrombenzoesäure ist die von Röters[1]) van Lennep zuerst durch Sulfonieren der Metabrombenzoesäure dargestellte Säure, deren Konstitution, wie auch die der vorhin erwähnten Sulfoparabrombenzoesäure, ich in den Jahren 1874 und 1875 festzustellen suchte, durch eine Reihe von zu jener Zeit zu solchem Zwecke vielfach erfolgreich angewendeten Reaktionen, z. B. Schmelzen mit Kalihydrat, mit ameisensaurem Natron, durch Reduktion mit Natriumamalgam. Doch liefsen die gewonnenen Resultate, welche weil sie gleichzeitig von verschiedenen Säuren erzielt worden waren, mit der Theorie auch nicht vollständig in Einklang zu bringen waren, keine bindenden Schlüsse zu, so dafs ich in meiner Abhandlung „über die Sulfosäuren der Parabrom- und Parachlorbenzoesäure,[2]) diesen Gegenstand überging und mich auf die Beschreibung der näheren Abkömmlinge jener Säuren und auf die Darlegung einer von mir selbst erfundenen, namentlich und zuerst von R. Otto bearbeiteten Bildungsweise [3]) der Sulfinsäuren — Behandeln der Sulfochloride mit Zinkstaub — beschränkte.

Das Dichlorid der Sulfometabrombenzoesäure läfst sich sowohl aus dem Kali-, wie auch weniger gut aus dem aus verdünnter wässeriger Lösung in langen, weichen, weifsen Nadeln, aus heifser konzentrierter Lösung in durchsichtigen Tafeln krystallisierenden, möglichst fein gepulverten Kalksalz durch Erhitzen mit der erforderlichen Menge Phosphorpentachlorid gewinnen. Die Salze müssen vor der Verwendung bei 130° getrocknet werden. Bei Anwendung des Kalksalzes tritt die Reaktion erst in hoher Temperatur ein. Man erzielt dieselbe und damit die Verflüssigung der Mischung, wenn man den Kolben, in welchem sich das innige Gemenge befindet, unter lebhaftem Drehen und Umschwenken mit der freien Flamme umspült. Da das Dichlorid der Sulfometabrombenzoesäure in unter 100° destillierendem Petroläther ziemlich schwer löslich ist, so extrahiert man dasselbe samt dem erzeugten Phosphoroxychlorid mit gewöhnlichem

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1871.
[2]) Annalen der Chemie 191. 13.
[3]) Böttinger, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1876. 803 und 1782, Otto & Schiller. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1876. 1584.

Aether und verdünnt den Auszug nachher mit Petroläther. Die Lösung wird alsdann zur Zerstörung und Beseitigung des Phosphoroxychlorids in einem Scheidetrichter unter guter Kühlung mit öfters zu erneuerndem Wasser durchgeschüttelt. Ist dies geschehen, so wird die Lösung des organischen Chlorids durch ein trocknes Filter gegossen und hiernach in einem Vacuumexsiccator verdunstet. Zunächst scheiden sich farblose harte Nadeln des reinen Dichlorides aus, welche sich zu Drusen gruppieren, dann folgt eine ölige Abscheidung, welche aus einem Gemisch von viel Dichlorid und wenig Monochlorid besteht und endlich Monochlorid in kleinen harten Krystallen. Das krystallisierte Dichlorid wurde aus der Lösung herausgenommen und nochmals aus einem Gemisch von Aether und Petroläther umkrystallisiert. Es bildet lange, farblose Nadeln, welche im Exsiccator sofort verwittern und zu einem weißen Pulver zerfallen. An der Luft liegend, haucht es schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure aus und rötet darum auch blaues Lackmuspapier. Das Sulfochloridmetabrombenzoylchlorid schmilzt bei 64° zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit.

0,1947 g Substanz lieferten 0,2905 g Chlor- und Bromsilber.

Berechnet für

$C_6H_3Br\,SO_2Cl$
(3) $CO\,Cl$
(1)

(Br + Cl): 0, 2908 g Brom-Chlorsilber.

Sulfamidmetabrombenzamid. Zur Darstellung dieses Diamides wurde das soeben beschriebene Dichlorid auf's Energischste mit überschüssigem festem kohlensaurem Ammon zusammengerieben und die hart gewordene Mischung einige Stunden stehen gelassen, dann mit wenig kaltem Wasser angerührt und das in Form eines weißen Pulvers zurückbleibende Diamid abfiltriert. Dasselbe wurde aus kochendem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert. Das Diamid scheidet sich in wasserhaltigen harten glitzernden Krystallen aus. Werden dieselben im lufttrocknen Zustand im Schmelzröhrchen erhitzt, so geben sie das gebundene Wasser bei etwa 128° mit so starker Reaktion ab, daß sich infolge davon ein Teil verflüssigt, so daß das Ganze ein opakes Aussehen annimmt, aber erst bei 198,5° bis 199,5° flüssig wird. Wenn der Körper auf einem Uhrglas im

Trockenschrank auf 120° erhitzt wird, so verliert er genau ein Molekül Wasser, zeigt dann ein weifses opakes Aussehen, wie wenn er geschmolzen gewesen und wieder erstarrt wäre. Der zerriebene Rückstand bildet ein weifses Pulver, welches glatt zwischen 198,5° bis 199,5° schmilzt.

0,2094 g Substanz verloren bei 120° 0,0127 g an Gewicht oder 6,06 Proz.

Berechnet für $C_6H_3Br\ SO_2NH_2$ (3) $CONH_2$ (1)	Gefunden:
für H_2O 6,06 Proz.	6,06 Proz.

Das Diamid der Sulfometabrombenzoesäure entspricht demnach in der Zusammensetzung dem Diamid der Sulfobenzoesäure (3 : 1), welche aus Wasser mit einem Molekül Wasser krystallisiert und im entwässerten Zustand bei 170° schmilzt. Aus dieser Thatsache liefse sich vielleicht folgern, dafs in der Sulfometabrombenzoesäure die Seitenketten die Plätze 1 : 3 : 5 okkupierten, was in Uebereinstimmung wäre mit der Beobachtung, dafs die fragliche Säure beim Verschmelzen mit Kali die Dioxybenzoesäure 1 : 3 : 5, beim Verschmelzen mit Natriumformiat wenigstens unter besonderen Bedingungen Trimesinsäure lieferte.

Bis zu einem gewissen Grade läfst sich auch folgende Beobachtung zu dieser Schlufsfolgerung heranziehen. Ein mir noch übrig gebliebener kleiner Rest des Dichlorides der Sulfoparabrombenzoesäure wurde ebenfalls mit kohlensaurem Ammonium verrieben und die Mischung nach mehrstündigem Stehen mit kaltem Wasser behandelt. Es blieb ein Körper zurück, welcher aus kochendem Wasser in haarfeinen langen Nadeln krystallisiert, welche bei 126° schmelzen. Diese Substanz erleidet beim Erhitzen auf 100° keinerlei Veränderung. Sie ist in verdünnter Natronlauge löslich. Die alkalische Lösung entwickelt beim Kochen kein Ammoniak, verhält sich also, wie ich gleich angeben werde, ganz anders, wie die des oben beschriebenen Diamides der Sulfometabrombenzoesäure. Aus der Thatsache, dafs die der Sulfoparabrombenzoesäure entsprechende Sulfoparachlorbenzoesäure kein Sulfinid giebt, folgert Ullmann [1]) für diese Säure die Stellung der Seitenketten 1 : 3 : 4. Nach meinen Er-

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1895, 380 Ref.

fahrungen sind mir aber die Angaben dieses Chemikers, der ein bei 233° schmelzendes Diamid der, von Cöllen und mir zuerst dargestellten, Sulfoparachlorbenzoesäure, aus dem bei 42—43° schmelzenden Dichlorid dieser Säure dargestellt haben will, merkwürdig; sicher beruht seine Behauptung, Cöllen und ich hätten dies Diamid in Händen gehabt, aber als Ammonsalz einer Amidsäure beschrieben, auf einen Irrtum. Jedenfalls verhält sich die Sulfometabrombenzoesäure anders gegen kohlensaures Ammoniak, wie die Sulfoparabrombenzoesäure. —

Das sehr bitter schmeckende Diamid der Sulfometabrombenzoesäure ist in heifsem wässrigem Ammoniak löslich und krystallisiert aus demselben unverändert auch nach Zugabe von Chlorbaryum aus. Es löst sich auch leicht in verdünnter Natronlauge. Wird diese Lösung gekocht, so entweicht Ammoniak und es entsteht das Natronsalz einer Amidsäure, welche bei 251° schmilzt und schwach bitter schmeckt.

Sulfamidmetabrombenzoesäure. Die bei 251° schmelzende Säure wird aus der konzentrierten Lösung des Natronsalzes durch Salzsäure allmählich abgeschieden. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert aus demselben stets in langen farblosen, spitzen und sehr charakteristischen Nadeln. In kochendem wasserhaltigem Sprit löst sie sich noch leichter wie in kochendem Wasser. Sie entwickelt beim Erhitzen auf Platinblech den Geruch nach Metabrombenzoesäure. Ihr in Wasser leicht lösliches Baryumsalz krystallisiert in feinen Nadeln.

0,208 g bei 120° getrocknetes Salz lieferten 0,071 g $BaSO_4$ oder 19,88 Proz. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
$C_6H_3Br\,SO_2NH_2$ (3) COO ba (1)	
Ba 19,71 Proz.	19,88 Proz.

Zu dieser Säure gelangt man noch auf zwei Wegen.

1. Aus dem Dichlorid durch Behandeln desselben mit alkoholischem Ammoniak, Verdunsten der Lösung nach eintägigem Stehen, Kochen des Rückstandes mit verdünnter Natronlauge, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure.

2. Aus dem weiter unten beschriebenen Monochlorid, entweder durch Behandeln desselben mit alkoholischem Ammoniak oder mit starkem wässrigem Ammoniak, Verdampfen der längere Zeit gestandenen Lösung, Ansäuern der mit Wasser bewerkstelligten Lösung des Rückstandes.

Da das Monochlorid aus dem Dichlorid durch die Einwirkung von Wasser erhalten werden kann, so muſs es allen bezüglichen Erfahrungen nach ein Sulfochlorid sein, demzufolge die daraus hervorgehende Amidsäure obige Konstitution besitzen. Diese Säure oder ihr Ammonsalz entsteht übrigens bei der Umsetzung des Dichlorides mit alkoholischem Ammoniak nur teilweise direkt. Salzsäure schlägt nämlich aus dem mit Wasser aufgenommenen Verdampfungsrückstand neben der Amidsäure ein bald erstarrendes Oel nieder, welches beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, ohne daſs es Ammoniak abspaltet, in das Natronsalz der bei 251° schmelzenden Amidsäure umgewandelt wird und wahrscheinlich ein Aetheramid darstellen dürfte.

Durch Behandlung des Dichlorides mit kohlensaurem Ammoniak kann man übrigens noch zu einer anderen Amidsäure gelangen, wenn man ein anderes Verfahren wie das angegebene befolgt. Wird nämlich das von dem Diamid getrennte Filtrat auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Salzsäure zersetzt, also nicht mit Alkali gekocht, so läſst sich eine Amidsäure isolieren, welche sich durch ihre Eigenschaften von der oben beschriebenen Säure scharf unterscheidet.

Die erwähnte, von mir nur in sehr kleiner Menge gewonnene Säure ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich, so daſs sie aus der noch heiſsen Lösung auskrystallisiert und zwar in schweren, derben durchwachsenen Prismen (nie in Nadeln), welche zwischen 237—238° zu einer klaren bräunlichen durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen, im Gegensatze zu der höher schmelzenden Säure, welche schon oberhalb 225° dunkle Färbung annimmt und dann zu einem fast schwarzen undurchsichtigen Oel zusammenschmilzt.

Sulfochloridmetabrombenzoesäure. Dies Monochlorid läſst sich schwieriger wie das Dichlorid in ganz reinem Zustand gewinnen. Wird die von dem krystallisierten Dichlorid ge-

trennte Chloridmischung mit Wasser geschüttelt, so verflüſsigt sie sich vollkommen und bietet darum dem Wasser nur verhältnismäſsig wenig Oberfläche dar. Die Folge davon ist, daſs eine nicht unbeträchtliche Menge des Dichlorides der Zersetzung entgeht, während andererseits durch Zersetzung des Monochlorides Verluste unvermeidlich sind, welche sich bei Zugabe ausgeglühter Kieselsäure nur noch erhöhen. Die Kieselsäure wurde von mir zuerst benutzt gelegentlich des Studiums der zersetzenden Wirkung des Wasser auf die Chloride aromatischer Säuren. Das Monochlorid $Cl\,SO_2 - \underset{(3)}{C_6H_3Br}\underset{(1)}{COOH}$ bildet eine weiſse, aus derben Individuen bestehende Krystallmasse, welche in Petroläther fast unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem Aether leichter löslich ist. In warmem Aether löst es sich ziemlich leicht. Der Schmelzpunkt der absolut reinen Substanz dürfte über 170° liegen, mein Körper war zum gröſsten Teil schon bei 168° verflüſsigt. Uebrigens kann man bei keiner Körperklasse den Einfluſs einer kleinen Verunreinigung auf den Schmelzpunkt einer Substanz besser kennen lernen, wie bei diesen Chloriden. Auch die Analysenresultate zeigten, daſs meinem Monochlorid thatsächlich noch einige Prozente Dichlorid anhafteten, so ergab beispielsweise eine von mir als rein gehaltene Probe folgenden Wert:

0,1991 g Substanz lieferten 0,2295 g Chlor- und Bromsilber, während die Theorie 0,2223 g Chlor- und Bromsilber fordert.

Sulfimetabrombenzoesäure. Bekanntlich bin ich durch Behandeln der Chloride der Sulfoparabrombenzoesäure mit Zinkstaub zu Reduktionsprodukten derselben gelangt, welche wie die Sulfinsäuren vordem nur mit Hülfe von Natriumamalgam bereitet worden sind. Ich habe nun auch die Sulfochloridmetabrombenzoesäure durch Eintragen von Zinkstaub in die kalt gehaltene alkoholische Lösung in das sulfimetabrombenzoesaure Zink verwandelt. Die Reaktion geht glatt von statten, so daſs sich schon nach kurzer Zeit reichlich sulfinsaures Salz teils in weiſsen feinen Nadeln, teils als Kruste an den Gefäſswänden abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Salz samt dem überschüssigen Zinkstaub abfiltriert und nach dem Vorgange von R. Otto durch Kochen mit Soda das Natriumsalz der Sulfinsäure dargestellt, aus dessen konzentrierter Lösung die Sulfinsäure mittelst Salzsäure abgeschieden wurde. Die

Sulfinsäure wurde aus kochendem Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert. Sie scheidet sich beim Erkalten der Lösung in feinen Nädelchen aus, welche bei 202° zu einer schwärzlichen Flüssigkeit zusammenfließen. Sehr charakteristisch ist auch ihr saures Baryumsalz. Zur Darstellung desselben löst man die reine Sulfinsäure in kaltem Barytwasser auf und versetzt die farblose Lösung (die rohe Sulfinsäure liefert eine gelbe Lösung) mit etwas verdünnter Salzsäure, worauf das saure Salz sofort in schweren, derben wasserhaltigen Nadeln herausfällt. Die Analyse ergab folgendes Resultat.

0,2716 g wasserhaltiges Salz verloren bei 130° 0,0426 g H_2O oder 15,68 Prozent.

0,229 g entwässertes Salz lieferten 0,0800 g $BaSO_4$ oder 20,54 Prozent Ba.

Berechnet:	Gefunden:
$C_6H_3Br \overset{SO_2ba}{\underset{(3)}{}} \underset{(1)}{COOH} + 3^1/_2 H_2O$	
$H_2O = 15,93$ Proz.	15,68 Proz.
$Ba = 20,60$ Proz.	20,54 Proz.

Darmstadt, 17. November 1895.

Chem. Tech. Lab. (Privat).

Nachschrift: Im Anhang einer längeren Untersuchung „über eine neue Behandlung des Benzolproblem's"[1]) erwähnen Georg Heyl und Victor Meyer Spaltungsversuche der Metaoxybenzoesäure. Im Falle der gelungenen Spaltung glauben die Verfasser die Existenz zweier Reihen Benzolderivate nachgewiesen zu haben, deren Unterschied aus der verschiedenen Reihenfolge der doppelten und einfachen Bindungen im Benzolskelett hervorgeht. Nur zu dieser Frage bemerke ich heute, daß bereits im Jahre 1880[2]) von mir folgender Satz veröffentlicht worden ist:

„Die Uvitinsäure, in welcher sich die Seitenketten ziemlich gewiß in der Stellung 1 : 3 : 5 vorfinden, könnte benutzt werden als Ausgangsmaterial für eine Untersuchung, welche die Frage experimentell zu erledigen sucht, ob die Reihenfolge der doppelten und einfachen Bindungen im Kohlenstoffskelett des Benzols einen Ein-

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1895, 2776.
[2]) Ber. d. d. chem. Gesellschaft 1880, 1933.

fluſs übt auf die Eigenschaften der von diesem Skelett abgeleiteten Körper. Die Annahme einer solchen Beeinflussung müſste offenbar zugelassen werden, wenn der Nachweis der Existenz zweier Reihen saurer Aether oder Salze der Uvitinsäure erbracht wäre."

Wie ich bei dieser Gelegenheit bemerken will, läſst sich der Dimethyläther der Uvitinsäure in so gut wie quantitativer Ausbeute gewinnen, wenn diese Säure mit dem vierfachen Gewicht Methylalkohol und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure acht Stunden hindurch am Rückfluſskühler gekocht wird.

Nach meiner heutigen Ansicht würde aber auch ein gelungener Spaltungsversuch der Metaoxybenzoesäure kaum Beweiskraft für die aufgeworfene Frage haben. Ich habe neulich in der Chemiker-Zeitung[1]) mitgeteilt, daſs das Succin-α-naphtol in zwei Formen krystallisiert. Für diese Thatsache fehlt zur Zeit jede theoretische Unterlage. Ich habe meine Untersuchungen auch auf das β-Naphtylamin ausgedehnt und gefunden, daſs das β-Naphtil der Bernsteinsäure nicht allein in mehreren Formen anschieſst, sondern daſs auch Schmelz- und Erstarrungspunkt der einen dieser Formen ganz merkwürdige Schwankungen zeigen. Es sind von mir weiterhin Abkömmlinge des β-Naphtylamins mit Brenzweinsäure, Glycolsäure, Weinsäure und Citronensäure dargestellt worden. Die Resultate dieser Untersuchung werde ich demnächst ausführlich darlegen. Interesse beansprucht die Thatsache, daſs die Citronensäure mit α und mit β-Naphtylamin unter denselben Versuchsbedingungen Verbindungen erzeugt, welche in der Hauptsache ganz verschieden konstituiert sind.

Darmstadt, 7. December 1895.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie.

Von G. Dragendorff.

Fortsetzung.[2])

Pyrodin (Hydracetin, Acetylphenylhydracin) wurde innerich als Antipyreticum und Antineuralgicum, äusserlich bei Psoriasis empfohlen, da es aber die stark reduzierenden Wirkungen des Phenylhydracins und seine Eigenschaft Blutrot in Methaemoglobin etc. umzuwandeln theilt, so wird vor dem innerlichen Gebrauch gewarnt.

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1895, 19, No. 93.

[2]) Vergl. diese Zeitschr. B. 233, p. 612—630.

Pyrodin bildet farblos glänzende Krystalle, welche bei 128 bis 129° schmelzen. In Wasser und Alkohol ist es löslich. Aus saurer Wasserlösung läfst es sich nicht durch Petroläther, wohl aber durch Benzol und besser Chloroform ausschütteln. Es läfst sich nach meiner Methode leicht aus Blut, Harn etc. isolieren. Beim Kochen mit konz. HCC zerfällt P. zu Essigsäure und salzsaurem Phenylhydracin.

Reaktionen: Konz. SO_4H_2 löst farblos, beim Erwärmen rosa (kein charact. Spektrum). Giebt man zur Lösung in SO_4H_2 (0,001 g in 6 Tropfen) einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so wird sie carminrot, mit mehr Fe_2Cl_6 orange (1 : 30 000). $K_2Cr_2O_7$ macht obige Lösung in SO_4H himbeerrot (1 : 40 000), fast ebenso wirkt NO_3H, ferner Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Vanadinschwefelsäure, die etwas mehr carminrot färben. In allen diesen Mischungen stellt man spektroskopisch eine leichte Verdunkelung im violetten Teile und ein Band in Grün von 550—480 fest (v. Bunge). Chromathaltige Schwefelsäure (0,02 $K_2Cr_2O_7$,10 ccm Wasser, 30 g SO_4H_2) wirkt ähnlich (1 : 60 000), ebenso Ammoniumsulfuranat (siehe oben), sowie Lafon's Selenschwefelsäure und eine Mischung von 1 Kaliumseleniat in 140 SO_4H_2. Fröhde's Reagens löst zuerst mit orange Farbe, die durch Erwärmen in Purpurrot verwandelt wird (Spektrum wie oben). Erdmann's Reagens macht orange und NH_3 dann rot (1 : 100 000). Auch hier zeigt sich das Band von 550 bis 490 μ, aber man sieht hier deutlicher, dafs dasselbe eigentlich aus 2 Streifen resp. von 540—520 und 500—490 μ besteht. Auch mit Millon's Reagens sieht man nach einiger Zeit eine lange andauernd Blutrotfärbung eintreten. Chlorwasser macht die Lösung in SO_4H_2 orange (1 : 6000).

Konz. Salpetersäure löst gleichfalls orange (1 : 30 000), Liebermann's Reagens prachtvoll purpurrot (1 : 20 000). Chlorkalk erzeugt in Wasserlösung des P. rötlichgelben Niederschlag, Phosphormolybdänsäure Blaufärbung, Goldchlorid blaugrüne und violette Färbung bei Reduktion des Goldes.

Malakin (Salicylaldehyd - Para - Phenetidin) ist bei akutem Gelenkrheumatismus, auch als Analgetikum und Antipyretikum empfohlen worden. Jedenfalls gehört auch dieses Mittel zu den leichtzersetzlichen; durch verd. Säuren und demnach auch durch

sauren Magensaft wird es in Salicylaldehyd und Paraphenetidin zerlegt. Es kann nach Einführung in den Körper zwar mitunter noch im Mageninhalte ein Rest des Malakins gefunden werden, aber es kann auch hier selbst schon alles in die genannten Produkte zerlegt sein. Man beachte deshalb das für die Abscheidung des Salokolls Gesagte. Malakin bildet hellgelbliche Krystallnadeln, bei 92° schmelzend, in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol leicht löslich. Durch Petroläther und Benzol läfst es sich aus saurer wässriger Lösung ausschütteln.

Reaktionen: Konz. SO_4H_2 löst mit zitronengelber Farbe. Beim langsamen Erwärmen mit NO_3H tritt Orangefärbung, bei stärkerem Erhitzen Farblosigkeit, beim Verdampfen wieder Gelbfärbung ein.

Nach dem Kochen mit HCl giebt die entstehende Lösung mit einem Tropfen Chromatgemisch (siehe beim Pyrodin) weinrote, mit Fe_2Cl_6 rotviolette Färbung. Die mit HCl erhitzte, dann wieder abgekühlte und filtrierte Flüssigkeit giebt mit Chlorkalk violetten Niederschlag. Kocht man M. mit Natronlauge und setzt dann Chlorkalk hinzu, so beobachtet man Rotfärbung.

Mit Chlorwasser gelöst und langsam verdunstet, giebt M. violetten Rückstand, der durch konz. HCl blau wird.

In wässriger und alkohol. Lösung wird M. durch Fe_2Cl_6 violett gefärbt.

Lactophenin (Lactophenacetin) hat bei Abdominaltyphus sich als nutzbringend erwiesen. Nach Einführung per os zersetzt es sich wenigstens zum Teil und tritt dann als Paramidophenol in den Harn über (wie Anilin etc.). Lactophenin bildet farblose bitterschmeckende Krystalle, die bei 117,5—118° schmelzen, in 500 Teilen Wasser von 15° und in 55 Teilen siedenden Wassers löslich. Alkoho löst (1 : 85), Aether und Petroläther nehmen wenig auf. Aus saurer wässriger Lösung kann es durch Benzol ausgeschüttelt und mittelst desselben nach meiner Methode isoliert werden.

Reaktionen[1]. Von konzentrierter SO_4H_2 wird L. farblos gelöst, diese Mischung wird durch NO_3H oder Salpeter rot, dann orange, durch Kaliumnitrit dunkelviolett, durch Laktose blutrot gefärbt. Nach dem Kochen mit HCl (0,1 auf 1 ccm) und Verdünnen

[1]) Vergl. auch Thoms in d. Ber. d. pharmac. Ges. Ig 4 pag. 161.

mit (10 ccm) Wasser wird die filtrierte und erkaltete Lösung durch 3 Tropfen Chromatmischung (s. oben) rubinrot (Ritserts Reakt. für Phenacetin), mit Phenollösung und etwas Chlorkalk wird diese salzsaure Lösung rot und dann durch NH_3 blau (Indophenol). Durch Wasserstoffsuperoxyd wird die salzsaure Flüssigkeit rötlich, durch Fe_2Cl_6 weinrot. Kocht man L. mit konzentrierter HCl eine Minute lang, so wird die durch NH_3 neutralisierte Mischung durch Kairin und eine Spur Kaliumnitrit blau (Anilin).

Mit Salpetersäure (2 ccm auf 0,3) verrieben, färbt L. gelb. Verdünnt man nach Ablauf einer Stunde mit Wasser, so scheidet sich eine Masse aus, welche, abfiltriert und mit warmer alkoholischer Kalilauge gelöst, beim Erkalten rote Krystalle von Orthonitrophenetidin (Schmelzpunkt 110,5 °) absetzt.

In der mit heißem Wasser bereiteten Lösung (1 : 100) verursacht Bromwasser Trübung.

Gallanol (Gallanilid) ist als Ersatz für Pyrogallol bei Psoriasis, akuten und chronischen Exzemen angewendet. Es ist weniger giftig als dieses und wirkt nicht reizend. Gallanol bildet farblose Krystalle, schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Aus saurer Lösung kann es nicht durch Petrolaether und schwer durch Benzol ausgeschüttelt werden. Aus ammoniakalischer Mischung erhielt Leuzinger es am reichlichsten durch Amylalkohol. Alkalien, Ammoniak oder Soda lösen Gallanol unter Braun- oder Rotfärbung (1 : 300 000).

Sonstige Reaktionen: In konzentrierter SO_4H_2 gelöst, färbt sich G. mit wenig Ammoniummolybdat blau, dann schmutzig grün (1 : 10 000), mit Liebermann's Reagens Orange (1 : 60 000), mit konzentrierter NO_3H gelb.

Gallanol wird in Wasserlösung durch Chlorwasser beim Erwärmen mattrot, dann durch etwas NH_3 grün, durch mehr rotviolett gefärbt. Chlorkalk bewirkt in wässriger Lösung braune Färbung, die durch NH_3 auch in rotviolett umgewandelt wird. Setzt man den Chlorkalk zu mit HCl angesäuerter wässriger Lösung, so tritt sogleich violette Färbung auf. Eisenvitriol bewirkt in Wasserlösung Dunkelblaufärbung (1 : 20 000), Eisenchlorid blauschwarze Färbung (1 : 40 000) Phosphormolybdansäure grüne, die auf Zusatz von NH_3 tief blau wird (1 : 20 000), Ammoniumvanadinat schwarzblaue. Giebt

man zur Wasserlösung Kaliumnitrit, so wird sie gelb, beim Erwärmen Orange, durch späteren Zusatz von NH_3 weinrot. Barytwasser bewirkt grünen Niederschlag an der Luft wie bei Gallussäure und auch gegen Cyankalium verhält sich das Gallanol dieser ähnlich; die rote Färbung entsteht (an der Luft) sowohl in wässriger wie alkoholischer Solution.

Analgen (Benzanalgen, o-Aethoxy-ana-Monobenzoylamichinolin) wird als Antineuralgicum benutzt. Es erfährt im Körper eine teilweise Spaltung, die schon im Magen beginnt und sich nach der Resorption fortsetzt und bei welcher o-Aethoxy-ana-Amidochinolin- und Benzoe- resp. Hippursäure entstehen. Etwa ein Drittel des ersteren soll in den Harn übergehen (Vis und Loebell).

Analgen bildet weifse, geschmacklose Krystalle, bei 208⁰ schmelzend, in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol leichter löslich. Weder aus saurer noch aus ammoniakalischer wässriger Flüssigkeit kann es durch Petroläther, schwer durch Benzol, leichter durch Chloroform aus saurer und am besten aus ammoniakalischer Mischung ausgeschüttelt werden. Es bildet mit Säuren Salze. Recht charakteristisch ist, dafs mit verdünnter SO_4H_2 Analgen eine grüne Lösung giebt, die nach Sättigung mit NH_3 wieder entfärbt wird, indem ein weifser Niederschlag entsteht, den man durch Chloroform aufnehmen kann. Wird diese farblose Chloroformlösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt. so entzieht dies das Analgen und färbt sich wiederum grün.

Sonstige Reaktionen: Konzentrierte SO_4H_2 löst gelb, Wasser scheidet aus dieser Lösung gelben Niederschlag ab. Konzentrierte NO_3H löst gelb, beim Erhitzen orange, beim Verdunsten bleibt ein orangeroter Rückstand. Lafons Selenschwefelsäure löst mit Violett färbung, Wasser macht dann rotbraun. Setzt man zu Lösung in Vanadinschwefelsäure gleich Wasser, so sieht man Grünfärbung und beim Erwärmen Violettfärbung der Lösung. In Chlorwasser gelöst und verdunstet, hinterlässt A. gelben Rückstand.

Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung gelblich, beim Erwärmen braunrot.

Von diesen Reaktionen geben namentlich die mit Vanadinschwefelsäure brauchbare Spektra. Man sieht in der grünen Mischung

Absorption von Violett her bis 460⁰, in der kirschroten einen schmalen Streifen in Grün von 540—525 μ.

Thermodin (Acetyl-p-Aethoxyphenylurethan) wirkt als Antipyreticum, weniger sicher als Antineuralgicum.

Es bildet farblose Krystalle, die bei 86—88⁰ schmelzen, auch in heifsem Wasser schwer löslich sind. Es kann aus sauren wässrigen Mischungen leicht durch Petroläther oder durch Benzol ausgeschüttelt werden.

Reaktionen: Konzentrierte SO_4H_2 löst farblos, Zusatz von NO_3H macht die Mischung orange (in einer Lösung mit konz. HCl. giebt dieselbe gelben Niederschlag). Rohrzucker bewirkt in der Lösung mit konz. SO_4H_2 rotviolette Färbung. Liebermanns Reagens löst mit orangeroter Farbe, Fröhde's Reagens anfangs farblos, dann gelb, dann violett (1 : 40 000). In letzterer Mischung bilden sich später gelbe, grüne etc. Farbenringe. Die violette Lösung in Fröhde's Reagens zeigt im Spektrum 3 Bänder resp. in Blaugrün von 510—490 μ, in Blau von 470—460 μ, in Indigo von 440—430 μ. In kurzer Zeit schwindet ersteres und dann zeigt sich in Grün Beschattung von 580—500 μ. Vanadinschwefelsäure macht die Lösung in konz. SO_4H_2 anfangs hell, später dunkelgrün. Im Spektrum zieht man dementsprechend zuerst 2 Bänder von 475—465 μ und von 440 bis 430 μ (ähnlich wirkt Fröhde's Reagens), später kommt noch ein Drittes von 500—490 μ hinzu, während die beiden ersteren allmälich schwinden. SO_4H_2 und Furfurolwasser geben Gelbfärbung.

Neurodin (Acetyl-p-Oxyphenylurethan) hat sich als gutes Mittel bei Neuralgien bewährt. Nach dem Einnehmen von 1 g tritt es etwa innerhalb 3 Stunden in den Harn über.

Es bildet farblose Krystalle, die bei 87⁰ schmelzen, schwer öslich in kaltem, leichter löslich in (140 T.) warmem Wasser. Es geht aus saurer Wasserlösung nur spurweise in Petroläther, leicht in Benzol über und durch dieses kann es nach meiner Methode aus Harn, Blut etc. isoliert werden.

Reaktionen: SO_4H_2 giebt keine charakteristische Färbung, versetzt man die Mischung mit NO_3H, so sieht man orange Färbung wie beim Thermodin, mitunter aber auch noch grüne und rote Streifungen (1 : 10 000 — kein charakteristisches Spektrum). Kaliumnitrit bewirkt grüne und violette Streifen und später braune Fär-

bung (1 : 10 000) Furfurolzusatz giebt blafsgelbe Färbung. Mit einer Mischung von SO_4H_2 (140) und Kaliumseleniat (1) mischt N. sich gelb, beim Erwärmen grün und blau, zuletzt olivengrün werdend (1 : 20 000). Gegen Vanadinschwefelsäure verhält sich N. dem Thermodin ähnlich und auch im Verhalten gegen Fröhde's Reagens ist eine gewisse Aehnlichkeit vorhanden. Auch N. wird mit diesem Reagens schön violett und man sieht zuerst im Spektrum 3 Streifen resp. in Rot von 700—650 μ, im Blau von 470 bis 460 und im Indigo von 440—430 μ. Später kommt noch das auch beim Thermodin erwähnte Band von 580—500 μ hinzu. Nicht aber sieht man das Band von 510—490 μ, so dafs also auch hier die Spektralbeobachtung Thermodin und Neurodin unterscheiden läfst.

Symphorole. Unter diesem Namen werden in neuerer Zeit Salze der Caffeïnsulfosäure mit Natron (Symphorol N.), Lithion (Symphorol L.) und Strontian (Symphorol S.) bezeichnet, welche kräftig diuretisch wirken, ohne wie Caffeïn selbst den Blutdruck zu beeinflussen oder die Herzkraft zu schädigen. Man hat das Natronsalz bei Wassersucht und Nierenkrankheiten, das Lithiumsalz bei Gicht, das Strontiumsalz bei Nephritis benutzt.

Alle 3 Symphorole bilden farblose Krystalle, das Lithium- und Strontiumsalz sind in Wasser leicht, das Natriumsalz etwas schwerer löslich. Die in ihnen vorhandene Caffeïnsulfosäure ist jedenfalls leicht zersetzlich; man sieht schon, wenn man die Wasserlösung mit wenig verd. SO_4H_2 versetzt und ohne zu erwärmen mit Benzol ausschüttelt, dafs Caffeïn von diesem aufgenommen wird. Symphorole gehen aus einer wässrigen Lösung nicht in Benzol über, Caffeïnsulfosäure nur schwer. Dafs sie ausgeschüttelt wurde, erkennt man an der Form des nach Verdunstung der Benzol- oder Chloroformausschüttelung bleibenden Rückstandes (amorphe oder höchstens dendritisch verzweigte Massen, während Caffeïn lange Nadeln bildet) und an dem Schwefelgehalt desselben, den man schon nach dem Erhitzen mit verd. HCl, besser nach verpuffen mit Salpeter und Soda nachweisen kann. Will man Symphorol und Caffeïn in einer Flüssigkeit aufsuchen, so schüttelt man zuerst mit Benzol aus, wobei vorzugsweise Caffeïn in den erwähnten Krystallen erhalten wird, dann kocht man die wässrige Lösung nach Zusatz von starker Salzsäure und wiederholt die Ausschüttellung mit Benzol. Auch nun

wird Caffeïn isoliert werden, aber dieses wird erst durch Zersetzung von Symphorol entstanden sein.

Die Symphorole gleichen dem Caffeïn darin, dafs sie nach dem Verdunsten ihrer Lösung in Chlorwasser oder Salpetersäure einen Rückstand geben, welcher mit stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit die Murexidreaktion liefert (1 : 120 000).

Sie unterscheiden sich, abgesehen von den schon oben angegebenen Eigentümlichkeiten, nach Leuzinger dadurch vom Caffeïn, dafs sie in Wasserlösung durch Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid, Palladiumchlorür und Silbernitrat nicht gefällt werden.

Ueber einige Glykoside und Bitterstoffe.

Bei Bearbeitung dieses Gegenstandes, welche ich den Herren O. Brasche, R. von Bunge und W. Unverhau[1]) übertragen hatte, sollte zunächst Auskunft über die Nachweisbarkeit einzelner Herzgifte wie Strophantin und Adonidin, welche bisher nach meiner Methode noch nicht geprüft waren, gesucht werden. Alsdann sollten einige schon früher von mir und meinen Schülern untersuchte Gifte wie Helleborin, Convallamarin, Digitalin etc. einer Nachprüfung unterzogen werden, bei welcher namentlich dem Umstande Rechnung zu tragen war, dafs die durch den Handel verbreiteten und in Apotheken vorrätigen Präparate nicht immer in ihren Eigenschaften den in der Litteratur beschriebenen Substanzen entsprachen. Weiter sollten einzelne Glykoside, welche neuerdings praktische Bedeutung erlangt (Phloridzin) oder wiedererlangt haben (Amygdalin), kontroliert und endlich einige nichtglykosidische Bitterstoffe, welche starkwirkende Medikamente darstellen (Condurangin, Podophyllumbestandteile, Cotoin etc.) ins Auge gefafst werden.

Bei der Mehrzahl dieser Stoffe kann der Weg der Abscheidung, wie er in meiner „Ermittelung von Giften“ angegeben wurde, ohne weitere Modifikation benutzt werden, wo, wie beim Hesperidin etc., solche notwendig sind, wird das an geeigneter Stelle angegeben. Bemerkt mag nur werden, dafs die Reaktionen der einzelnen hier zu besprechenden Gifte oft reiner erhalten werden, wenn man dazu

---

[1]) „Ein Beitr. z. forens. Chem. einiger stickstofffreier Pflanzenstoffe.“ Diss. Dorpat 1894, u. a. O.

den Verdunstungsrückstand der zweiten und dritten Ausschüttelung, als den der ersten, verwendet. In diesem finden sich oft reichlicher fremde Substanzen, welche die Reaktionen unsicher machen. Hie und da empfiehlt es sich, den Rückstand der ersten Ausschüttelung wieder in warmem Wasser oder Alkohol und anderen geeigneten Flüssigkeiten zu lösen und diese Lösung, event., wenn Alkohol etc. benutzt wurde, nach Zusatz von Wasser, nochmals durch das geeignete Lösungsmittel auszuschütteln.

Strophantin. Das von der Firma Merck bezogene Strophantin, welches Unverhau zu seinen Versuchen benutzte, hatte im wesentlichen die Eigenschaften, welche Fraser für das so benannte Glykosid angiebt. Es war farblos, teilweise krystallinisch, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Chloroform. Durch Petroläther und Benzol liefs es sich nicht, durch Chloroform nur spurweise ausschütteln. Durch Amylalkohol konnte es leichter der wässrigen Lösung entzogen werden, so dafs aus 100 ccm Harn 0,006 g, aus ebensoviel Blut 0,004 g nach meiner Methode bei Anwendung von Amylalkohol nachgewiesen wurden. Zu bedauern ist, dafs gerade bei Strophantin einzelne, der an sich recht charakteristischen Reaktionen durch kleine Mengen fremder Stoffe, wie sie durch Amylalkohol[1]) leicht mit abgeschieden werden, gestört werden. Hier wird selbstverständlich der physiologische Nachweis besonderen Wert haben, da der Herzstillstand in Systole beim Frosch schon durch 0,00001 g Strophantin zu erlangen ist (Reusing).

Chemische Reaktionen: Konzentrierte $SO_4 H_2$ färbt sich mit Strophantin sogleich grünlich bis orange, dann schnell rot bis rotbraun, beim Erwärmen dunkelbraun und zuletzt grün[2]) (0,000005). In solchen roten Mischungen sieht man nach v. Bunge erst bei starker Konzentration, während das violette Ende des Spektrums bis

---

[1]) Kippenberger, dessen Abhandl. in der Zeitschr. f. anal. Chem. Jg. 34 p. 394 ich erst nach Abschlufs der Versuche kennen lernte, empfiehlt eine Misch. aus gleichen Vol. Aether und Chloroform bei Zusatz von NaCl zur Wasserlösuug.

[2]) Auch nach Wasserzusatz tritt die Grünfärbung schnell ein (0,00005), ebenso nach Zugabe einer sehr verd. Lösung von Eisenchlorid (vergl. auch Helbing im Journ. d. Pharm. et de Chim. T. 16 p. 23).

560 μ absorbiert erscheint, einen schmalen aber intensiven Streifen in Orange von 610—600 μ.

Erdmann's Reagens löst mit gelbroter (0,0002), bei gröſseren Mengen mit brauner Farbe (kein charakteristisches Spektrum), Millon's Reagens giebt keine charakteristische Reaktion. Konzentrierte NO_3H löst farblos, dann schwach rötlich, beim Erwärmen granat- bis violettrot, dann aber schnell farblos werdend (kein charakteristisches Spektrum).

Fröhde's Reagens, Vanadinschwefelsäure, Selenschwefelsäure verhalten sich der SO_4H_2 ähnlich.

Setzt man zu einer Lösung des Strophantins in konzentrierter SO_4H_2 einen Tropfen Furfurolwasser, so färbt sich die Mischung rotviolett (0,00002). Im Spektrum erkennt man dann ein gut begrenztes Band in Gelborange von 600—550 μ, ein weniger scharf begrenztes Band in Blaugrün von 500—480 μ, endlich auch das violette Ende bis 450 μ absorbiert. Konzentrierte Salzsäure löst das Strophantin anfangs farblos, später erscheint ein grünlicher Schimmer, beim Erwärmen gelbgrüne Färbung und zuletzt Abscheidung des gefärbten Produktes (das in Alkohol löslich ist). Eine Lösung von Phenol in starker HCl löst beim Erwärmen nach Unverhau violett, später grün (0,0001—0,00015). Strophantin wird durch Gerbsäure und Jodjodkalium aus seiner Lösung gefällt.

Eine Lösung von Phenol in starker HCl löst beim Erwärmen nach Unverhau violett, später grün (0,0001—0,00015). Strophtanin wird durch Gerbsäure und Jodjodkalium aus seinen Lösungen gefällt.

Adonidin ist neben dem Strophantin in neuerer Zeit häufig als Mittel bei Herzkrankheiten benutzt. Wie dieses bewirkt es schon in kleinen Dosen bei Fröschen Herzstillstand (meistens) in Systole. Es soll energischer als Digitalin, aber weniger cumulativ wirken. Indem ich in Bezug auf die Chemie des Adonidins auf die Arbeiten von Podwissotzky[1]) verweise, bemerke ich, daſs das von Unverhau benutzte, von Merck bezogene Präparat ein gelbliches Pulver darstellte, schwerlöslich in Wasser und Aether, leichtlöslich in Alkohol und in Chloroform. Es wurde durch Petroläther nicht, durch Benzol nur spurweise, durch Chloroform ziemlich

1) Arch. f. Pharm. Jg. 1889 p. 141.

leicht aus saurer wässeriger Lösung ausgeschüttelt und mittels dieser Flüssigkeit konnte A. nach meiner Methode aus Harn- und Blutmischungen etc. leicht isoliert werden (0,001 aus 100 ccm).

Reaktionen: Konz. SO_4H_2 löst Adonidin mit brauner Farbe (0,000002); im Spektrum sahen Brasche und von Bunge eine Absorption des äussersten Violett und ein Band in Blaugrün von 514 bis 478 $\overset{0}{\mu}$.

Aehnliche Resultate giebt Fröhde's Reag. Von einer Mischung von gl. T. SO_4H_2 und Alkohol[1]) wird A. zu intensiv blauvioletter Lösung aufgenommen, wobei man im Spektrum zuerst ein Band in Orange von 600 bis 570 μ, später auch eines in Blaugrün von 510 bis 470 μ, stark verwaschen zum Violett, wahrnimmt, welches letztere selbst bis 450 μ verdunkelt erscheint. Giebt man zu dieser Mischung einen Tropfen wässeriger Lösung von Fe_2Cl_6, so entsteht intensiv blaugrüne Färbung, wie bei Lafons Digitalin-Reaktion[2]), wobei die erwähnten Absorptionen des Spektrums bis auf die in Violett verschwinden. Mischt man eine alkoholische Lösung von A. mit Selenschwefelsäure; so wird sie himmelblau gefärbt und zeigt im Spektrum einen scharf begrenzten Streifen in Orange (630 bis 608 μ), der auch dann bleibt, wenn die Lösung bei längerem Stehen grün wird (0,00002).

Konzentrierte Salzsäure löst A. in einigen Minuten rosa, nach einiger Zeit oder beim Erwärmen grün werdend (0,000005). Uebergiefst man A. mit einer Mischung aus zwei Teilen Alkohol und zehn Teilen starker HCl, oder mischt man die alkoholische Lösung desselben mit starker HCl, so zeigt sich leuchtendes Rosaviolett und später grüner Niederschlag (0,000005), wobei im Spektrum ähnliches wie bei der Mischung mit SO_4H_2 und Alkohol beobachtet wird.

NO_3H löst braun, später gelb, rauchende Säure farblos.

Mischt man eine Lösung des A. in verdünntem Weingeist mit verdünnter Schwefelsäure und Phosphormolybdän—oder Metawolfram- oder Gerbsäure, so tritt ein Niederschlag ein.

Helleboreïn. Wünschenswert erschien es, im Anschlufs an das Adonidin noch einige Versuche mit Helleboreïn zu unternehmen. Von diesem Glycoside besitze ich eine Originalprobe in

2) Besser 5 : 4 gemischt.
1) Nach Kobert geben auch Oleandrin und Sapotoxin die Reaktion.

schönen nadelförmigen Krystallen, welche ich Marmé verdanke und mit der ich s. Z. die früher publizierten Versuche ausgeführt habe. Sie wird durch konz. SO_4H_2 schön rot gelöst und gleicht in dieser Beziehung dem Helleborin, dessen sonstige Eigentümlichkeiten das Präparat nicht teilt. Die jetzt im Handel vorhandenen Helleboreïnproben, die ich teils von Merck, teils von Zimmer bezogen habe, werden aber durch SO_4H_2 nur braun gefärbt. Da nun auch in anderer Beziehung die Präparate nicht übereinstimmen, so haben wir neue Versuche mit dem, was im Handel als Helleboreïn vorliegt, ausgeführt. Die uns zugänglichen Proben stellten ein fast farbloses, amorphes Pulver dar, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Chloroform schwer löslich. Durch Petroläther und Benzol konnte es nicht, durch Chloroform nur spurweise, durch Amylalkohol leichter aus saurer, wässeriger Lösung ausgeschüttelt werden, und bei Anwendung von Amylalkohol ließs es sich nach meiner Methode aus Harn- und Blutmischungen etc. isolieren (aus 100 ccm Blut 0,006). Bei Untersuchung von Harnmischungen beobachtete Unverhau häufiger, daſs, wenn die Amylalkoholausschüttelung in der Wärme verdunstet wurde, plötzlich eine Grünfärbung eintrat, die man auch beim Erhitzen einer sauren, alkoholischen Lösung von Helleboretin wahrnimmt. Es findet also in der Amylalkohollösung (durch mit ausgeschüttelte Säure) eine Zersetzung des Helleboreïns statt, die sich wohl verhindern lieſse, wenn man vor Anwendung von Amylalkohol die wässerige Flüssigkeit genau neutralisierte.

Reaktionen: Das untersuchte Helleboreïn löst sich, wie gesagt, in SO_4H_2 anfangs gelb-, später dunkelbraun (0,00001), ohne daſs ein charakt. Spektr. erkannt würde. Fröhde's Reag. nimmt gleichfalls zu brauner Lösung auf, die aber eine Absorpt. in Blaugrün (496—481 μ) und Verdunkelung am violetten Ende des Spektr. zeigt. Weniger deutlich sieht man das Band in den braunen Mischungen des H. mit $SO_4H_2 + Fe_2Cl_6$, Erdmann's Reag. und Vanadinschwefelsäure. SO_4H_2 plus Brom geben intensiv rotbraune Mischung mit einer schwachen Absorpt. in Grün. In einer Mischung aus SO_4H_2 und Alkohol wird H. blaſsrosa, beim Erwärmen dunkler (0,0005) und wenn letztere Lösung noch eine Spur Jodkalium enthält (1,0 SO_4H_2, 0,7 Alkohol, 0,01 einer 10 proz. Lösung von KJ), so tritt innerhalb $^1/_4$ Stunde schön dunkelrosa Färbung ein.

Recht charakteristische Reaktionen kann man auf Grundlage der Thatsache erlangen, dafs H. beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure sich spaltet, indem Helleboretin entsteht. Die Flüssigkeit nimmt dabei tiefblaue Färbung an. v. Bunge beobachtete im Spektrum derselben ein Band in Grün von 552—517 μ (0,00003) das auch bleibt, wenn man etwas NO_3H zugesetzt und dadurch blauviolette Färbung veranlafst hat. Mit Brom nimmt die (blaue) Lösung in alkohol. HCl rote Färbung an, wobei das Band in Grün schwindet und nur eine Verdunkelung in Violett und Blau gesehen wird.

Konz. wässerige Salzsäure löst farblos, später zeigt sich ein rötlicher Schimmer. Erhitzt man mit der HCl, so erfolgt auch hier Spaltung unter Abscheidung von Helleboretin. Auch dieses giebt dann nach Aufnahme in Alkohol die oben erwähnten Reaktionen.

NO_3H färbt vorübergehend braungelb, Phosphormolybdän- Metawolfram- und Gerbsäure fällen das H. aus sauren wässerigen Lösungen.

Convallamarin. Die aus verschiedenen Fabriken bezogenen Präparate zeigten bei unseren Versuchen ein ziemlich gleiches Verhalten. Sie erwiesen sich als amorph, in Wasser und Alkohol leicht, schwerer in Chloroform, noch schwerer in Aether löslich. Durch Petroläther und Benzol wurde Convallamarin nicht, durch Chloroform ziemlich leicht der wässerigen Lösung entzogen. Und aus Blut und Harn liefsen sich bis 0,002 Proz. nach meiner Methode wiedergewinnen.

Reaktionen: Konz. SO_4H_2 löst mit gelbbrauner Farbe und es erfolgt allmählich unter Wasseranziehung aus der Luft, resp. nach vorsichtigem Zusatz von Wasser dunkelrosa, dann violette oder blauviolette Färbung. Solange die Flüssigkeit bräunlich war, sah Brasche eine Absorbtion von Violett und ein Dunkelheitsmaximum in Grün von 512—484 μ, nach Eintritt der Violettfärbung ein Band in Gelb von 570—548 μ nebst schmalen Streifen in Orange auf 610 μ.

Konz. Salzsäure löst in der Kälte mit rotgelber, beim Erwärmen granatroter Farbe (0,00005). NO_3H färbt nicht sehr intensiv rötlich.

Digitonin und Digitalin. Diese beiden Glykoside haben, da sie in den jetzt vorzugsweise verarbeiteten Fingerhut-

samen reichlich vertreten sind, namentlich in Fällen, wo Vergiftungen nicht mit Digitalisblättern oder deren Auszügen, sondern käufl. Digitalinsorten vorkommen, ein besonderes Interesse. Da nun Dank der Arbeiten Kiliani's und Anderer entsprechend reinere Präparate wie früher im Handel vorliegen, so veranlaſste ich Herrn Unverhau auſser mit Digitonin gerade mit einigen der besseren Handelssorten des Digitalins noch einige ergänzende Versuche auszuführen.

Digitonin lag in einer von Merck bezogenen, fast farblosen krystallinischen Probe vor. Es war in Alkokol viel leichter als in Wasser, in Chloroform schwer löslich. Durch Petroläther und Benzol konnte es nicht, durch Chloroform nur schwer, leichter durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden, so daſs bei Bearbeitung nach meiner Methode durch Amylalkohol aus 100 ccm Harnmischung 0,005, aus Blut 0,003 wiedererlangt werden konnten. Zum Identifizieren wird man besonders folgende Reaktion verwenden: D. löst sich in konz. $SO_4 H_2$ zu schön roter Solution, allmählich dunkler, zuletzt rotviolett werdend (0,00002). Im Spektr. sah Brasche ein undeutliches Band von 500—486 μ in Grün.

Konz. Salzsäure löst anfangs mit schwach gelber, beim Erwärmen mit granatroter Farbe. $NO_3 H$ nimmt zu farbloser Lösung auf.

Daſs es auch beim Kochen mit verd. $SO_4 H_2$ oder HCl allmählich rote Lösungen giebt und die Wirkungen des Digitalins aufs Herz nicht teilt, kann zur Unterscheidung von diesem benutzt werden.

Digitalin lag in 4 verschiedenen Proben vor, und zwar 1. sog. Digitalin. verum 1894 von Boehringer u. Söhne in Manheim bezogen, im wesentlichen wohl Kilianis Präparat entsprechend, 2. Digitalin pur. cryst. von Merck, 3. Digitalin pulv., 1893 von Zimmer u. Comp. in Frankfurt a. M. bezogen, 4. Digitalin pur. alb. 1889 aus derselben Fabrik erhalten. Alle diese waren amorph, fast farblos; 2. u. 3. waren in Wasser und Alkohol leicht löslich, alle in Chloroform und besonders in Aether schwer löslich. Durch Petroläther lieſs sich keines aus saurer wässriger Lösung ausschütteln, durch Benzol nur aus 1 eine Spur (wahrscheinlich geringe Verunreinigung) erlangen, zum Teil gingen sie dann in Chlorotorm über — am wenigsten 4; die Hauptmasse wurde durch Amylalkohol, der demnach bei Untersuchung auf Digitalin mehr wie bisher in

Anwendung kommen sollte, ausgeschüttelt. Aus je 100 ccm Harn und Blut wurden von 0,006 des Präp. 1 und von 0,007 des Präp. 2 und 3 soviel wiedergewonnen, daſs die char. Reakt. gelangen. Beim Präp. 4 war erst nach 0,05 der Nachweis möglich.

Reaktionen: Konz. SO_4H_2 löst 1 mit grüngelber Farbe, die dann in goldgelb, braungelb und rot übergeht, während ein Zusatz geringer Mengen von NO_3H, Br oder Fe_2Cl_6 prachtvoll blauviolett macht (0,000003). Auch engl. Schwefelsäure des Handels und Erdmann's Reagens geben letztere Färbung, die sich auch durch Fröhde's Reagens erlangen läſst. Die Präp. 2 und 3 gaben diese Farbenreaktionen ebenfalls, nur waren die Färbungen — besonders bei 2 — nicht so charakteristisch, so daſs, um sie deutlich zu erlangen, gröſsere Mengen (von 2—0,00005, von 3—0,000005) erforderlich waren. Präp. 4 gab selbst mit SO_4H_2 und Br nur wenig befriedigende Reaktionen. In Bezug auf die Spektra dieser Farbenmischungen ermittelte Brasche, daſs sie im allgemeinen minder ausgesprochen, als die mit französischen Digitalinen erhalten werden. Die Schwefelsäuremischung zeigt kein Absorptionsband, franz. Digitalin giebt Absorpt. in Blau (493—478 μ), die Mischung mit Erdmann s Reagens oder $SO_4H_2 + Fe_2Cl_6$ nur schwach angedeutet 3 Bänder, welche Brasche bei Anwendung von französischem Digitalin deutlich resp. in Blau (493—478 μ), Grüngelb (540—528 μ) und Gelb (586—570 μ) wahrnahm und zwar so, daſs das letztere mit der Zeit an Intensität zu-, die ersteren abnahmen. Auch in der Mischung mit $SO_4H_2 + Br$, die vorzugsweise das Band in Blau und Gelb — letzteres verschoben auf 570—560 μ — zeigte, gab deutsches weniger deutliche Bilder, wie das französische Digitalin.

Daſs deutsches Digitalin die Lafon'sche Digitalinreaktion, die Kobert mit Digitoxin, Oleandrin und Sapotoxin, Unverhau auch mit Strophantin erhielten, nicht teilt, mag hier besonders hervorgehoben werden [1]).

---

[1]) Brasche erhielt in der blaugrünen Mischung, die man nach kurzem Erwärmen des franz. Digitalins mit gl. Vol. Alkohol und SO_4H_2 und dann Zusatz von verd. Lösung von Fe_2Cl_6 erhält, kein charakt. Spektrum. Wohl aber sah er, wenn er mit Alkohol und SO_4H_2 allein bis zur Gelbfärbung erhitzt hatte, ein Band in Blau (475—467 μ).

Konz. Salzsäure löste das Präparat 1 gelbgrün (0,0001) 2 und 3 schwach grüngelb, 4 in der Kälte farblos.

Die hier beobachteten Differenzen sind wohl vorzugsweise durch den Umstand zu erklären, daſs nur ein Teil dieser Präparate (namentlich 1) aus Digitalissamen dargestellt sind. Daſs in diesen wesentlich andere Bestandteile wie in den Blättern sich finden, hat kürzlich noch in dieser Zeitschrift (Jg. 1895 p. 299 und 311) Kiliani hervorgehoben. Soweit die französischen Präparate Lafon's Reaktion geben, ist wohl anzunehmen, daſs sie aus Blättern stammen, denn nur diese enthalten nach Kiliani Digitoxin, welches sicher — vielleicht allein unter den Digitalisglykosiden — diese Reaktion giebt.

Saponin, Sapotoxin und Quillajasäure. Von diesen Substanzen sei hier nur kurz erwähnt, daſs Unverhau nochmals ihr Verhalten bei der Ausschüttelung geprüft und nachgewiesen hat, daſs sie am leichtesten durch Amylalkohol aufgenommen werden, Zu dem, was über die Reaktionen dieser Körper bekannt ist, möge nur bemerkt werden

1. daſs nach Versuchen Brasche's die Rotfärbung, welche Saponin beim Stehen der Schwefelsäurelösung in 1—2 Stunden bewirkt, besser und schneller erlangt wird, wenn man zu 10 bis 12 Tropfen der SO_4H_2-Lösung 1—2 Tropfen Wasser zusetzt. Das Spektrum zeigt dabei eine Verdunkelung der violetten Seite bis 570 und ein Dunkelheitsmaximum von 552—527 μ [1]).

2. Daſs Brasche beim Sapotoxin (siehe auch unter Digitalin) in der Schwefelsäuremischung meistens mehr oder minder deutlich Bänder in Grün zwischen 538 und 515 μ wahrnahm.

---

[1]) Dies gilt für Saponin, welches nach der Methode von Stütz dargestellt wurde. Nach älteren Methoden bereitete Saponine gaben je nach der Abstammung etwas verschiedene Spectra. Brasche beobachtete beim Saponin der Sapon. rubra zuerst ein Band in Grün von 517—495 μ, dann ein zweites in Gelbgrün von 560—550 μ, das auch nach Schwinden des ersteren blieb. Beim Saponin aus levantischer Seifenwurzel erstreckte sich ersteres von 495—483 μ in Grünblau und letzteres von 550—527 μ in Gelb. Saponin aus Quillaja hatte auſser Absorption in Violett und Blau bis gegen 460 μ nur ein undeutliches Band von 550 bis 513 μ in Gelbgrün und beim Saponin der Agrostemma sah Brasche Bänder von 550—532 μ in Gelb und von 520—497 μ in Grün. Auch ein als Agrostemmin bezeichnetes Präparat gab 2 Bänder ähnlich dem Saponin der Sapon. rubra.

3. Daſs er bei Quillajasäure (Schwefelsäuremischung) Absorptionen in Gelb zwischen 586 und 552 μ, auch wohl Verdunkelung in Violett und Blau (496—470 μ) beobachtete.

Phloridzin hat für den Gerichtschemiker ein besonderes Interesse erlangt, seitdem von Mehring nachgewiesen, daſs durch dasselbe beim Menschen ohne nachweisbare Störung des Allgemeinbefindens Diabetes simuliert werden kann, was z. B. benutzt werden könnte, um sich der Militärpflicht zu entziehen. Auch therapeutisch hat man versucht das Phloridzin anzuwenden. Pietkiewicz nimmt an, daſs ein Teil des innerlich verwendeten Phloridzins durch den Harn unzersetzt abgeschieden werde.

Phloridzin bildet farblos nadelförmige Krystalle, schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in warmem Wasser und in Alkohol. Von Chloroform wird es in der Kälte schwer aufgenommen und auch bei Ausschüttelungen geht es nur in geringer Menge in Chloroform (und in Benzol) über. Das beste Mittel, um Phloridzin der wässrigen Lösung zu entziehen, ist Amylalkohol. Letzterer läſst aus 100 ccm Harn oder Blut noch 0,001 wiedergewinnen.

Reaktionen. Konzentrierte SO_4H_2 löst gelb, dann rot, beim Erwärmen braun (0,00002). Die rote Mischung läſst nach v. Bunge ein Band in Blau von 485—460 μ erkennen. Fröhde's Reagens färbt sich mit Phloridzin königsblau (0,000005), später grün, wobei das Spektrum ein Band in Orange von 630—590 μ (v. Bunge—Gänge sah ein Band von 620—556 μ mit einem Maximum bei 586) und ein zweites in Blaugrün von 530—490 μ (Gänge 520—453 μ mit Maximum bei 480 μ) zeigt. Vanadinschwefelsäure färbt beim Erwärmen rot bis rotviolett (0,00002).

Konzentrierte NO_3H wird mit Phloridzin tiefgrün, dann dunkelbraun (rauchende Säure rot, diese Mischung hat im Spektrum eine leise Beschattung in Grün von 550—500 μ).

Eisenchlorid färbt Phloridzin in Wasserlösung (besser 1 T. Fe_2Cl_6 in 10 T. Alkohol) braunviolett (0,000015). Im Spektrum ist nichts Charakteristisches zu sehen.

Brombromkalium bewirkt in alkoholischer Lösung von Phloridzin Niederschlag.

Amygdalin interessiert uns schon wegen seines Vorkommens in bitteren Mandeln und anderen Samen der Pomaceen und Amyg-

daleen. Dafs man es auch als Medikament anzuwenden versuchte, ist bekannt. Ueber sein Verhalten im Tierkörper ist namentlich bei Grisson[1]) nachzulesen. Dass bei Anwendung grösserer Dosen ein Teil das Amygdalins unzersetzt in den Harn übergehe, haben Kölliker, Müller und Pietkiewicz behauptet.

Amygdalin bildet farblose Krystalle, in Wasser und warmem Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in Aether und Chloroform. Beim Ausschütteln versagen Aether, Petroläther und Benzol den Dienst. Chloroform nimmt nur Spuren auf, am besten geht auch Amygdalin in Amylalkohol über. Mittels dieses konnten aus 100 ccm Blut 0,01, aus ebensoviel Harn 0,02 nach meiner Methode gewonnen werden.

Reaktionen. Die Lösung von Amygdalin in SO_4H_2 nimmt allmählig rote Farbe an (0,00005), erwärmt man, so erfolgt die Färbung schneller und schreitet bis zum Kirschrot vor. Im Spektrum sah von Bunge einen Streifen in Gelbgrün von 580—550 μ (Gänge 605—557 μ mit Max. bei 573). Giebt man zur Mischung mit SO_4H_2 eine geringe Menge $K_2Cr_2O_7$, so tritt schnell dunkel kirschrote Färbung (Spektralstreifen dunkler und etwas breiter) ein, der später Violett und Grün folgt (0,0001). Andere Gruppenreagentien, welche SO_4H_2 enthalten, geben ähnliche Färbungen wie diese allein.

Hesperidin. Dieses in Aurantiaceen verbreitete und auch in Buccoblättern vorkommende Glykosid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, auch in warmem Wasser und Alkohol ist es nicht leicht löslich und von Petroläther, Aether, Benzol und Chloroform wird es nicht oder nur spurweise aufgenommen. Da es nun auch in Essigäther und Amylalkohol nicht übergeht, müsste zum Nachweis ein anderes Verfahren in Anwendung kommen. Man kann dabei Nutzen aus dem Umstand ziehen, dafs Hesperidin in starker Essigsäure, ferner in verdünnter Natronlauge löslich und aus letzterer Solution durch HCl fällbar ist.

Reaktionen. Konzentrierte SO_4H_2 löst mit orange Farbe, die auch beim Erwärmen bleibt (0,0001). Im Spektrum hat man eine Absorption des Violett und einen Streifen in Grün von 530—490 μ. Fröhde's Reagens löst rotbraun (kein charakteristisches Spektrum) und

[1]) Ueber das Verhalten der Glykoside im Tierkörper. Diss. Regensburg 1887.

Zusatz einen Tropfen verdünnter HCl macht dann Blau und Grün (0,00002). Vanadinschwefelsäure und Erdmann's Reagens lösen dunkelgelb (0,0001).

Hesperidin, in verdünnter Kalilauge gelöst und bis zur Trockne gebracht, färbt sich nach Hoffmann und Will rot und violett. Schöner erhielt Unverhau diese Reaktion, wenn er nur mit Kalilauge eine zeitlang erhitzte und dann nach dem Abkühlen konzentrierte SO_4H_2 zufügte (0,00004).

Wird Hesperidin mit konzentrierter Kalilauge bis zur Schmelzung und Entfärbung der ursprünglich gelben Mischung erhitzt, so entsteht Protokatechusäure, die mit Fe_2Cl_6 grün oder nach Zusatz von Sodalösung grün, blau und violettrot gefärbt wird.

Erhitzt man (Tiemann und Will) Hesperidin mit Wasser und Natriumamalgam einige Minuten und versetzt dann mit HCl, so entsteht ein in Alkohol rotviolett löslicher Niederschlag.

Ononin, ein Glykosid der Ononis spinosa, soll vom Darm aus resorbiert und teilweise unverändert durch den Harn abgeschieden werden (Bülow). Es stellt ein farbloses Krystallpulver dar, welches schwerlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, leichtlöslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Chloroform ist. Ausgeschüttelt wird es durch Benzol und Chloroform nur spurweise, reichlich durch Amylalkohol und dieser läßt aus Mischungen mit 100 ccm Harn 0,003, mit 100 ccm Blut 0,006 Ononin wiedergewinnen.

Reaktionen: Konz. reine SO_4H_2 löst farblos, aber geringe Verunreinigungen oder Zusätze von Ferriverbindungen geben lebhafte Rotfärbung. Mit SO_4H_2 und wenig Fe_2Cl_6 können 0,0001 mit SO_4H_2 und MnO_2 0,000015 g so erkannt werden. Letztere Mischung zeigt im Spektrum 2 Streifen, resp. in Blaugrün von 510—490 μ und in Grün von 560—540 μ. Erdmann's und Fröhde's Reagentien geben (bei 0,00005) gelbliche, später rote Färbung[1]) mit schwacher Absorbtion in Grün (570—548 μ). Vanadinschwefelsäure und ebenso $SO_4H_2 + K_2Cr_2O_7$ bewirken Violett- oder weinrote Färbungen ohne charakt. Spektrum (0,00005).

Löst man O. in wenig konz. Kalilauge, so bewirkt nach dem Verdampfen konz. SO_4H_2 Blaufärbung, die schnell in Grün übergeht.

[1]) Späterer Zusatz von HCl macht die Mischung mit Fröhde's) Reagens kirschrot (0,0001).

Im Spektrum beobachtete v. Bunge außer leichter allgemeiner Beschattung Absorption in Violett bis 450 μ und ein Band in Rot von 690—660 μ. Hat man die Kalilauge nicht vollständig verdampft, so sieht man mitunter schnell vorübergehend blaue, grüne und rote Färbung mit SO_4H_2, und Rotfärbung beobachtete Unverhau auch nach Zusatz von Wasser zur grünen Mischung (0,00005).

Uranschwefelsäure (1 T. uransaur. Ammon, 20 T. SO_4H[1]) wird durch O. violett (0,00002). Konz. Salzsäure löst grüngelb (0,0002), konz. NO_3H, noch deutlicher rauchende Säure, grün.

Condurangin, ein wesentlicher Bestandteil der gegen Carcinom etc. empfohlenen Rinde von Gonolobus Condurangu, hat nach Jukna[2]) recht energisch giftige Wirkungen. Im Hinblick auf die von Jukna und Boquillon ausgesprochenen Bedenken gegen die Reinheit des im Handel vorkommenden Präparates will ich bemerken, daſs die Versuche Unverhaus sich vorzugsweise auf das Glykosid beziehen, welches in kaltem Wasser löslich, beim Kochen der Lösung sich abscheidet und welches nach Jukna's Versuchen besonders starkwirkend ist (Condurangin β nach Boquillon). Dieses Glykosid kann aus sauren Wasserlösungen durch Petroläther nicht, wohl aber durch Benzol und namentlich Chloroform ausgeschüttelt werden, so daſs aus je 100 Cc Harn und Blut 0,004—0,005 wiedergewonnen werden.

Reaktionen: Konz. SO_4H_2 löst C. tiefrot, später dunkelbraun (0,00001). Im Spektrum beobachtete Brasche ein Band in Grünblau von 509—478 μ, bei konzentrierten Mischungen allmählich mit einer Verdunkelung in Violett zusammenfallend. Fröhde's Reagens bewirkt in wässeriger Lösung des C. Grünfärbung und Abscheidung grünen Niederschlages (0,0001). Mischt man zu alkohol. Lösung von C. etwas Selenschwefelsäure, so färbt sie braun und dann blaugrün, beim Erwärmen intensiv grün (0,0005). Lässt man eine Mischung gl. Vol. Alkohol und SO_4H_2 auf C. einwirken, so wird sie rotbraun und nach fernerem Zusatz von etwas Fe_2Cl_6 innerhalb $^1/_4$ Stunde grünblau (0,00002).

Konz. Salzsäure löst, namentlich beim Erwärmen, mit grünlicher Färbung, Salzsäure plus Phenol machen gelbgrün und beim Erwärmen schwach violett (0,0002).

[1]) Arb. d. pharmacol. Inst. zu Dorpat H. 4 (1890).

Konz. NO_3H löst gelb, rauchende beim Erwärmen rot bis rotviolett (0,0005).

Jodjodkalium, Brombromkalium, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumkadmiumjodid, auch viele Chloride und Sulfate fällen C. aus Wasserlösungen.

In Bezug auf die von Vulpius u. A. angeregte Frage, ob nicht das Condurangin mit dem Vincetoxicin identisch sei, bemerke ich, dafs das Verhalten eines im Dorpater pharmaceutischen Institute dargestellten Vincetoxicin-Präparates beim Ausschütteln mit Benzol und Chloroform, ebenso die Reaktion desselben gegen alkohol. SO_4H_2 und Fe_2Cl_6 völlig denjenigen des Condurangin entsprachen.

Podophyllin, Podophyllotoxin, und Pikropodophyllin. Das im Handel vorhandene und als Abführmittel benutzte Podophyllin ist bekanntlich im Wesentlichen nur ein alkohol., durch Wasserfällung gereinigtes Extrakt der Podophyllumrhizome, dessen Wirkungen nach Podwissotzky vorzugsweise auf den in ihm vorhandenen beiden Bestandteilen Podophyllotoxin und Pikropodophyllin beruhen. Dementsprechend hat Unverhau seine Versuche zunächst mit diesen beiden Substanzen, später aber auch mit der „Podophyllin" genannten Mischung ausgeführt.

Podophyllotoxin lag als ein hellgelbes Pulver vor, kaum in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löslich. Wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser empfiehlt es sich, die Vorbereitungen zu den Ausschüttelungen in der bei den Estern des Naphtols etc. beschriebenen Weise vorzunehmen, dann aber das Gift durch Ausschütteln mit Benzol der wässerigen Mischung zu entziehen. Aus je 100 ccm Blut oder Harn liefsen sich 0,003 wieder abscheiden.

Reaktionen[1]): Konzentrierte SO_4H_2 löst Podophyllotoxin mit gelbbrauner, später dunkelbrauner Farbe auf (0,000004) und ebenso verhalten sich die übrigen Reagentien, welche SO_4H_2 enthalten. Zusatz von $K_2Cr_2O_7$, J, Br etc. zur Lösung in SO_4H_2 bewirken ebensowenig weitere Veränderungen wie Zusatz von HCl zur Lösung in Fröhde's Reagens. Die Spektra dieser Mischungen boten nichts Charakteristisches dar.

[1]) Vergl. auch Spindler „Ueber Podophyllotoxin". Diss. Dorpat 1893.

Konzentrierte NO_3H färbt sogleich rot, dann rotbraun und gelb (0,00001). Unverhau erhielt die Reaktion besser durch Zusatz eines Tropfens NO_3H in eine Lösung des P. in Eisessig (0,0005). HCl löst gelb.

In der Alkohollösung des P. bewirkt Fe_2Cl_6 grüngelbe Färbung.

Pikropodophyllin ist gleichfalls in Wasser, auch in Petroläther, Benzol schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich. Bei der Ausschüttelung wird es nicht durch Petroläther ode Benzol, sondern erst durch Chloroform erlangt. Aus Mischungen mit je 100 ccm Blut und Harn wurden 0,004—0,005 g wiedergewonnen.

Reaktionen: Konzentrierte SO_4H_2 löst rot, später dunkelbraun, mitunter am Rande violett durchscheinend, beim Erwärmen dunkelbraunrot (0,000003), alkoholische Schwefelsäure löst mit schwacher Violettfärbung (0,00001); auch Zusätze von Br. oder J. zur Lösung in SO_4H_2 rufen violette Färbungen hervor (0,00005), Fröhde's Reagens wird durch P. rotbraun und dann auf Zusatz von etwas verdünnter HCl schön Violett (0,00005). Während bei ersteren Reaktionen kein charakteristisches Spektrum beobachtet wird, sieht man bei der letzterwähnten einen schwachen Streifen in Rotorange von 650—630 μ. Uranschwefelsäure (siehe beim Ononin) löst beim Erwärmen intensiv violettrot (0,000003 — kein charakteristisches Spektrum).

Konzentrierte NO_3H löst braun, dann rötlich, zuletzt gelb werdend (0,00002).

Podophyllin des Handels verhielt sich bei den Versuchen Unverhau's im Wesentlichen dem Podophyllotoxin gleich.

Cotoin, Paracotoin und Leucotin. Diese 3 Bitterstoffe sind als wesentliche Bestandteile der als Antidiarrhoicum benutzten ächten und falschen Cotorinde anzusehen und es sind besonders die beiden ersteren auch im reinen Zustande als Medikamente benutzt. Cotoin und Paracotoin sollen nach Burkart z. T. unzersetzt in den Harn übergehen.

Cotoin bildet ein gelbliches teilweise krystallinisches Pulver, schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther und Benzol. Bei den Ausschüttelungen geht es schon in

Petroläther über. In Bezug auf die Vorbereitungen zu derselben gilt das bei den Estern und beim Podophyllotoxin gesagte. Aus je 100 ccm Blut und Harn konnten resp. 0,003 und 0,002 Cotoin wiedergewonnen werden.

Reaktionen: Konz. SO_4H_2 löst mit zitronengelber Farbe, beim Erwärmen dunkler werdend (0,000003), Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ ist ohne Einfluſs auf die Färbung. Auch andere Gruppenreag., welche SO_4H_2 enthalten, geben gelbe Mischungen (Titanschwefelsäure mehr bräunliche, SO_4H_2 plus KNO_2 braune). Das Spektrum dieser Mischungen bietet nichts Charakteristisches dar.

Konz. NO_3H löst grüngelb, dann bräunlich und zuletzt blutrot[1]) werdend. Wasserzusatz bewirkt Abscheidung einer dunkelroten Substanz (0,000003). Schöner ist die Reaktion, wenn man in Eisessig löst und dann erst konz. NO_3H zusetzt. Die lange anhaltende Rotfärbung (0,00001) ist durch ein schlecht begrenztes Spektralband in Grün von 546—488 μ charakterisiert. Rauchende NO_3H, auf Cotoin gegossen, bewirkt dunkelgrüne, dann gelbrote und braune Färbungen.

Alkoholische (weniger gut wässrige) Lösung von Fe_2Cl_6 wird durch C. braunschwarz (0,000003).

Brombromkalium fällt Cotoin gelbweiſs und in heiſsbereiteter Lösung des C. wird Silber- und Goldsalz und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, reduziert.

Paracotoin lag als gelblich weiſses amorphes Pulvor vor. Es ist in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel dem Cotoin ähnlich, nur löst es sich in den meisten derselben etwas schwerer. Seine Isolierung erfolgt ganz wie die des Cotoins durch Petroläther.

Reaktionen: Konzentrierte SO_4H_2 löst dunkelgelb, beim Erwärmen braungelb (0,000005). Titanschwefelsäure grünbraun, Uranschwefelsäure dunkelgelb, beim Erwärmen rötlich (0,00002). Bei keiner dieser Reaktionen wird ein charakt. Spektrum erhalten.

Konzentrierte NO_3H wird durch käufl. P.[2]) anfangs gelb, dann grün, schneller beim Erwärmen (0,000015). Besonders gut ge-

---

[1]) Bei Podophyllotoxin und Pikropodophyllin sieht man die Rotfärbung schnell vorübergehen, beim Cotoin erst langsam eintreten.

[2]) Die Reaktion kommt eigentlich dem Oxyleucotin zu, welches das Paracotoin in der Rinde begleitet und schwer von demselben vollständig getrennt werden kann.

lingt diese Farbenreaktion auch hier in der Lösung von P. in Eisessig (0,00005). Im Spektrum der Mischung ist anfangs von Violett bis über Blau, später auch Rot verdunkelt, so daſs nur Orange, Gelb und ein Teil von Grün sichtbar bleibt.

Brombromkalium fällt aus alkohol. Lösung des P. roten Niederschlag.

Leucotin ist fast unlöslich in Wasser, das im Handel vorhandene Präparat besteht aus 2 Bestandteilen, deren einer in Alkohol aber nicht in Aether und deren anderer in Aether aber nicht in Alkohol löslich ist. Beide werden von Benzol und Chloroform aufgenommen. Der in Aether lösliche Antheil konnte schon durch Petrolaether, der darin unlösliche erst durch Benzol ausgeschüttelt werden. Dieser in Aether unlösliche Anteil färbt sich, ebenso wie der lösliche, mit SO_4H_2 intensiv gelb. Zusatz einer Lösung von Fe_2Cl_6 zu dieser Mischung bewirkt weiſsen Niederschlag, während die Flüssigkeit rötlich und auf Zusatz von mehr Fe_2Cl_6 dunkelrot wird. Bei dem in Aether unlöslichen Anteile wird diese Mischung beim Erwärmen intensiv grün.

Peucedanin hat hier, ebenso wie Ostruthin, als Bestandteil einiger offiz. Umbelliferen ein Interesse. Vielleicht ist ersteres mit dem Imperatorin identisch.

P. ist krystallinisch, in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform, Petrolaether und Benzol leicht löslich. Es kann durch Petroläther aus Wassermischungen ausgeschüttelt werden, so daſs nach meiner (modificierten) Methode aus je 100 ccm Mischung mit Blut oder Harn 0,001 g isoliert werden können.

Reaktionen: Konz. SO_4H_2 und alle Gruppenreagentien, welche diese enthalten,[1]) lösen mit grüngelber Farbe bei lebhafter blaugrüner Fluorescenz (0,000002). Diese Lösung wird allmählich gelb. Im Spektrum sieht man nur Verdunkelung der violetten Seite bis cc. 460 μ. SO_4H_2 plus Mn O_2 macht schön grün (0,00003.) Salz- und Salpetersäure geben keine charakteristischen Reaktionen.

Ostruthin bildet gelbliche nadelförmige Krystalle, fast unlöslich in kaltem Wasser und verdünnten Säuren, löslich in kochen-

[1]) Vanadinschwefelsäure vorübergehend blaugrün ohne charakter Spektrum.

[2]) Die Alkohollösung fluoresciert in Blau.

dem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther. Durch letztere Flüssigkeit läfst es sich nach meiner (modifizierten) Methode isolieren (aus 100 ccm Blut- oder Harnmischung 0,001).

Reaktionen: Konz. SO_4H_2, Fröhde's und Erdmann's Reag. lösen zu blafsgelber, später blaurötlicher Solution mit intensiver Fluorescenz in Blau (0,000001), die erst beim Erwärmen schwindet. SO_4H_2 plus MnO_2 färben (0,000004), ebenso wie Vanadinschwefelsäure (0,000002) und SO_4H_2 plus $K_2Cr_2O_7$ (0,0000025) sich mit O. blau und erstere Mischung wird beim Erwärmen grasgrün. Im Spektrum der blauen Mischungen sah Brasche eine Absorption von Violett etc. bis 454 μ und ein Band in Orange von 635—570 μ (v. Bunge 620—550 μ). Uranschwefelsäure verhält sich anfangs wie SO_4H_2, aber die Mischung wird beim Stehen allmählich hellblau und dann dunkelgrün (0,0002).

Konz. NO_3H und Salzsäure geben keine sehr charakteristischen Reaktionen.

Einige Notizen über Alkaloide.

Quebrachoalkaloide. Schon in früheren Publikationen und in der „Ermittelung von Giften" habe ich darauf aufmerksam gemacht, dafs in der Quebrachorinde Alkaloide vorkommen, welche in einzelnen Reaktionen dem Strychnin resp. Brucin ähnlich sind. Ich habe dementsprechend auf Mittel hingewiesen, welche gestatten beim Nachweis des Strychnins und Brucins dem Einwand zu begegnen, dafs Quebrachin oder Aspidospermin vorliegen. Hier mag, im Anschufs an das früher Bemerkte, noch auf einige wichtigere Reaktionen dieser eingegangen und dabei das Verhalten neben diesen beiden Alkaloiden in der Quebracho vorkommender Pflanzenbasen berücksichtigt werden.

Quebrachin. Wie schon Brasche mitgeteilt hat, kann die Blaufärbung des Quebrachins, welche man am besten in der Lösung mit SO_4H_2 auf Zusatz von wenig Vanadinschwefelsäure erhält, zur spektrosk. Unterscheidung von Quebrachin und Strychnin verwendet werden. Man sieht bei ersterem ein Band in Orange-gelb von 616—548 μ, aber keine Verdunkelung der violetten Seite des Spektrums. Wenn dann später eine mehr blaugrüne Färbung der Mischung eingetreten ist, zeigt sich neben Verdunkelung in Violett ein schmäleres Band in Orange von 606—586 μ, wobei leise ange-

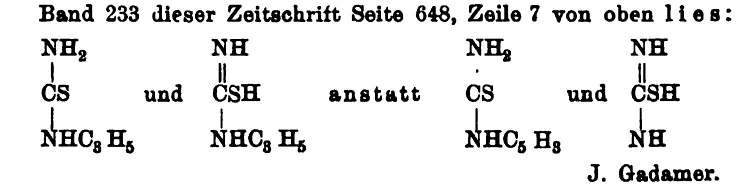
deutet und für kurze Zeit auch noch einige Absorptionsstreifen in Grün erkennbar sind. Beim Strychnin tritt zuerst das Band von 596—548 μ in Gelb ein, dies blaſst dann beim Rotviolettwerden der Mischung ab, später findet sich ein Band in Grün von 524 bis 509 μ und dies dehnt sich, nachdem die orange Färbung eingetreten, bis 478 μ aus. Bei der Reaktion mit SO_4H_2 und KNO_3 oder HNO_3 zeigt die grasgrüne später blaugrüne Flüssigkeit vorübergehend ein Band von 616—548 μ in Orange und Gelb nebst Absorption in Violett, das man auch in der blauen Mischung des Quebrachin mit Fröhde's Reagens sieht. Wenn dieselbe in Blaugrün übergegangen, so zeigt sich Rot bis 538 μ und das äusserste Violett verdunkelt. Nachdem die Mischung ganz grün geworden, ist nur noch Violett verdunkelt. Aehnliches beobachtet man, wenn auch nur undeutlich, bei Behandlung von Quebrachin mit Flückigers Chromatschwefelsäure (die beim Strychnin anfangs eine Absorption in Orange bis Blau von 610 bis 478 μ und später ein Band in Grünblau von 524—478 μ erkennen lässt). Sehr wichtig ist auch zum Unterschied von Quebrachin und Strychnin die kirschrote Reaktion des ersteren mit SO_4H_2 und Rohrzucker (Syrup), bei der man ein Band in Grünblau von 509—484 μ und Beschattung der violetten Seite wahrnimmt. Diese Versuche hat später auch Mesing wiederholt.

(Fortsetzung in Heft 2.)

Berichtigung.

Ueber Thiosinamin.

Band 233 dieser Zeitschrift Seite 648, Zeile 7 von oben lies:



J. Gadamer.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie.

Von G. Dragendorff.

Fortsetzung.*)

Aspidospermin. Für dieses Alkaloid hatte schon Fraude[1]) die Reaktion beim Kochen mit Perchlorsäure spektroskopisch kontroliert und auf die Unterschiede zwischen A., Strychnin und Brucin aufmerksam gemacht. Auch Brasche hat dieselbe, die er wie Czerniewski lieber durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) und Kaliumchlorat hervorruft, empfohlen. Er sah die charakteristische Absorption des Aspidospermin in Gelbgrün von 548—493 μ, beim Brucin trat dieselbe weniger deutlich hervor, beim Strychnin beobachtete er sie von 528—493 μ. Mesing hat nun gefunden, dafs auch käufl. Quebrachin, Quebrachamin und Hypoquebrachamin mit Perchlorsäure etc. Färbungen hervorrufen, aber sie waren nicht so intensiv, dafs im Spektrum eine Absorption zu erkennen war (ob Verunreinigungen mit Aspidospermin?) Mesing erhielt beim

Quebrachamin

in der blauen Mischung mit Fröhde's Reag. ein Spektrum ähnlich dem des Quebrachins, in der roten Mischung mit SO_4H_2 und Zucker eine Absorption in Grün von 530—516 μ, daneben eine in Grünblau von 500—480 μ und schwacher Beschattung in Violett.

Beim Hypoquebrachamin sah er bei der Zuckerreaktion im wesentlichen gleiches; die betreffenden Bänder lagen zwischen 530—520 μ und 492—484 μ.

Aspidosamin giebt in seiner blauen Mischung mit SO_4H_2 kaum ein Absorptionsspektrum, in der dunkler blauen Mischung mit Fröhde's Reagens sah v. Bunge in dem im Uebrigen gleichmäfsig beschatteten Spektrum eine Absorption in Gelborange von 590—550 μ. Mit Furfurolwasser und SO^4H^2 erhielt er himbeerrote Färbung und ein Spektralband in Blau von 500—470 μ. Beim Dunklerwerden der

*) Siehe diese Zeitschrift B. 233, p. 612—630 und B. 234, p. 55 bis 80.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 12, p. 1558.

Mischung wird das Band breiter (570—450 μ), später aber wieder auf die früheren Grenzen verschmälert.

Quebrachamin geht nicht in Petroläther, aus saurer Lösung spurweise in Benzol, besser in Chloroform, aus ammoniakalischer noch leichter in Benzol und Chloroform über. Hypoquebrachamin verhält sich ähnlich.

Von Reaktionen, welche spektroskopisch nicht verwertbar, im Uebrigen aber beim Nachweis brauchbar sind, nenne ich für Quebrachamin diejenige mit Goldchlorid, welches nach Grünfeld fleischfarbenen, amorphen Niederschlag fällt, für Hypoquebrachin diejenige mit Platinchlorid — der gelbe Niederschlag löst sich beim Kochen mit roter Farbe —, mit Goldchlorid — Reduktion, dunkelvioletter Niederschlag —, mit Eisenchlorid — kirschrote Färbung.

Erythrophloein aus der Rinde von Erythrophloeum guineense konnte Grünfeld aus saurer Lösung durch Petroläther, Benzol und Chloroform nicht, aus ammoniakalischer durch Benzol und leichter Chloroform ausschütteln.

Das Alkaloid wird durch SO_4H_2 gelb (Muavin aus der nahverwandten Muavarinde rosa) gelöst. Die Lösung wird später — bei auffallendem Lichte betrachtet — grün und rosa gerändert. Fröhde's Reagens löst grün (Muavin ebenso), dann gelbbraun, Vanadinschwefelsäure verhält sich im Ganzen ähnlich, nur geht das Grün später mehr in Grünblau oder Blau über. Mit SO_4H_2 plus wenig Kaliumpermanganat wird es vorübergehend violett.

Ditain (Echitamin) und Ditamin, die Alkaloide der Ditarinde von Alstonia scholaris, werden ersteres nur spurweise aus saurer Lösung, leicht aus ammoniakalischer Solution durch Benzol und Chloroform ausgeschüttelt; letzteres geht aus saurer Lösung in Benzol und Chloroform und aus ammoniakalischer auch in Petroläther über.

Ditain löst sich in konzentrierter SO_4H_2 mit intensiv roter, beim Erwärmen blasser werdender Färbung auf. Auch andere Gruppenreagentien, welche konzentrierte SO_4H_2 enthalten, namentlich Chromatschwefelsäure Flückigers, SO_4H_2 plus NO_3H, Lafon's Selen-Schwefelsäure, Vanadinschwefelsäure, auch konzentrierte NO_3H allein geben schöne johannisbeerrote Färbungen, ohne dafs ein charakteristisches Spektrum beobachtet würde. Konzentrierte HCl färbt sich

innerhalb mehrerer Stunden durch gelöstes Ditain purpurrot (kein charakteristisches Spektrum). Löst man aber Ditain in 1—2 Tropfen Spiritus nitrosus und giebt dann SO_4H_2 hinzu, so zeigt die schön rote Mischung im Spektrum zwei Bänder, resp. in Gelb von 564—542 μ und in Grün von 510—502 μ (Mesing).

Ditamin wird durch SO_4H rötlich gelöst, beim Erwärmen violett rot. NO_3H wird durch dasselbe gelb, dann dunkelgrün und zuletzt orangerot gefärbt.

In Bezug auf einige Nebenalkaloide der China und Remijia-Rinden seien hier folgende Notizen nach Versuchen Grünbergs angeschlossen.

Hydrochinin geht aus saurer Lösung nur spurweise in Chloroform, aber aus ammoniakalischer in Petroläther, Benzol, Chloroform etc. über. Es hinterbleibt beim Verdunsten seiner Benzol- und Petrolätherlösung krystallinisch und teilt die Reaktionen des Chinins gegen Chlorwasser-Ammoniak und Chlorwasser-Ferricyankalium-Ammoniak. Die entstehenden grünen resp. roten Farbstoffe können der Wassermischung durch Ausschütteln mit Aether, Chloroform und auch Benzol (welches letztere beim grünen und roten Chininderivate den Dienst versagt), entzogen werden. Rhodankalium giebt mit Hydrochinin einen amorphen Niederschlag, unlöslich im Ueberschufs desselben.

Cuprein wird der sauren wässerigen Lösung nicht durch Petroläther, Benzol, Chloroform, der ammoniakalischen nur spurweise durch Benzol, besser durch Chloroform entzogen.

Es wird durch Fe_2Cl_6 in alkoholischer Lösung rotbraun, teilt (selbst bei Verdünnung 1 : 10 000) die Thalleiochinreaktion des Chinins (das grüne Produkt kann durch Aether oder Chloroform ausgeschüttelt werden). Auch mit Bloxams Euchlorinreagens und NH_3 gelingt die Reaktion. Mit Chlorwasser, Ferricyankalium und Ammoniak wird Cuprein braun (nicht rot); der entstandene Farbstoff geht z. T. in Aether über, wird dort aber schnell zersetzt.

Seignettesalz fällt Cuprein aus Lösungen 1 : 1000 noch nicht, in konzentrierteren entsteht ein krystallinischer Niederschlag.

Rhodankalium giebt weifsen Niederschlag, löslich im Ueberschufs desselben. Bei der mikrochemischen Probe nach Schrage

entstehen mitunter sternförmig gruppierte Abscheidungen, die nicht sehr verschieden von denen des Chinins sind.

Beim Zusammenschmelzen mit gereinigtem Kalihydrat giebt Cuprein grüne Schmelze.

Chinamin wird aus saurer Lösung nicht durch Petroläther, Benzol, Chloroform, aus ammoniakalischer schon durch Petroläther etc. ausgeschüttelt. Der Rückstand der Petrolätherlösung ist krystallinisch.

Es wird durch NO_3H, ebenso durch Mischungen derselben mit SO_4H_2 orange gelöst (0,0001). Auch Kaliumchromat und -hypermanganat färben in Gemeinschaft mit SO_4H_2 gelb. Goldchlorid fällt Chinamin erst gelb, aber der Niederschlag wird schnell reduziert und die Flüssigkeit dann rot (1 : 15 000).

Cinchonamin wird aus sauren wässrigen Lösungen nicht durch Petroläther, Benzol, Chloroform ausgeschüttelt, aus ammoniakalischen spurweise durch Petroläther, leichter durch Benzol (Rückstand krystallinisch). Der bekannte Niederschlag des Cinchonamin mit Salpetersäure kann noch mit 0,00025 erhalten werden. SO_4H_2 löst anfangs farblos, später gelb, Selenschwefelsäure grün. Der Niederschlag, welchen $PtCl_4$ in konzentrierten Lösungen erzeugt, wird bald krystallinisch.

Hydrocinchonin geht aus sauren und ammoniakalischen Lösungen in Chloroform, aus letzteren auch in Benzol über. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Tetranitrohydrocinchonin, das durch Wasser ausgefällt werden kann.

Cinchotenin kann aus saurer und besser ammoniakalischer Lösung durch Chloroform (schwer durch Benzol) ausgeschüttelt werden, und ähnlich verhält sich auch das Cinchotenidin (leichter löslich in Benzol). Charakteristische Reaktionen fehlen für beide Substanzen. Durch Silber-, Kupfer-, Bleisalze werden sie aus Wasserlösung gefällt und Cinchotenidin giebt mit $PtCl_4$ einen orange krystallinischen Niederschlag.

Eserin. Nachdem Brasche aufgefunden, daſs die bekannte Reaktion des Eserins gegen Chlorwasser, Chlorkalk etc. kein sehr charakteristisches Spektrum giebt (Absorption in Grünblau mit sehr stark verwaschenen Rändern — etwa von 528 –454 μ), hat er nachgewiesen, daſs die beim Erwärmen mit Ammoniak aus Eserin her-

vorgehenden blau und rot gefärbten Produkte [1]) besser für den spektroskopischen Nachweis verwertbar sind. Der beim Verdunsten der Ammoniakmischung bleibende blaue Rückstand löst sich in Alkohol von 70 Proz. blau und zeigt ein scharfes Band in Orange von 616—596 μ. Nimmt man Wasser oder schwächeren Weingeist zum Lösen, so beobachtet man in der rotvioletten Lösung das Band weiter nach D gerückt (600—586 μ). Setzt man zur blauen Lösung NH_3, so wird sie unter Schwinden des Abs. Bandes dunkelgrün und giebt beim Ausschütteln mit Chloroform an dieses grünen Farbstoff, in dessen Spektrum man, falls die Lösung verdünnt, ein Band in Orange auf 642 μ bemerkt. In konzentrierter Solution ist die rote Seite bis 622 μ und die violette bis 528 μ absorbiert, so dafs nur Gelb und Grün übrig bleibt. Wird der obenerwähnte blaue Rückstand in konzentrierter SO_4H_2 gelöst, so ist die Mischung hellgrasgrün und weist im Spektrum ein Band in Rot auf von 680—657 μ. Ich füge auf Grundlage von Versuchen Mesings noch hinzu, dafs es beim Verdunsten einer Lösung von Eserin in rauchender Salpetersäure bleibende Rückstand sich besonders in Alkohol von 90 Proz. mit schön grüner Farbe löst und dafs man im Spektrum dann in Orange ein scharf begrenztes Band von 617—605 μ beobachtet.[2])

Eseridin giebt (v. Bunge) beim Verdunsten seiner Lösung in NH_3 grün gefärbten[3]) Rückstand, dessen alkoholische Lösung ausser einer Absorption in Blau und Violett bis 500 ein Band in Orange von 630—600 μ hat. Löst man Eseridin in Essigsäure und fügt Tannin und etwas Bromwasser hinzu, so tritt nach v. Bunge grüne Färbung hervor. Im Spektrum sieht man, ausser Verdunkelung des Violett, ein Band in Orange 680—610 μ. Die blassrosa Färbungen des Eseridin mit Alkalien, die intensiveren beim Erwärmen mit Barythydrat (gelb), Natron (hellgrün), die Orange mit Kalilauge (1 : 2) lassen keine charakteristische Spektra erkennen.

Cytisin giebt nach v. d. Moer und Partheil mit Ferridsalzlösungen orange oder rote Mischung, deren Spektrum nur eine Ab-

---

[1]) Conf. Petit Compt. rend. J. 72, p, 528 und Eber Pharm. Ztg. Jg. 1888, p. 483.

[2]) Im wässrigen Auszuge dieses Rückstandes sah v. Bunge das Band nur wenig angedeutet, dafür aber 2 Absorptionsstreifen resp. in Rot von 688—670 μ und Blauviolett von 418—400 μ.

[3]) Zu wenig NH_3 macht rötlichbraun.

sorption von Violett etc. bis gegen 500 μ erkennen lässt. Setzt man zu dieser Mischung einige Tropfen einer konzentrierten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so tritt (event. beim Erwärmen) Olivfärbung ein und das Rot des Spektrum wird absorbiert bis 630 μ. Später wird die Mischung blau und dann geht, während die Absorption in Rot bleibt, diejenige in Violett auf 460 μ zurück.

Cytisin, welches noch bei sehr starker Verdünnung mit Kaliumwismuthjodid granatroten Niederschlag giebt, wird nur aus ammoniakalischer Lösung durch Chloroform ausgeschüttelt.

Arecolin[1]), von welchem charakteristische Farbenreaktionen nicht zu ermitteln waren, wird gleichfalls aus seinen Salzlösungen durch Kaliumwismuthjodid und zwar krystallinisch gefällt. Es geht nur aus ammoniakalischer Lösung in Chloroform und reichlicher in Amylalkohol über.

Zum Schlufs mögen hier noch einige Notizen Platz finden über diejenigen spektroskopischen Eigentümlichkeiten des Morphins und Oxydimorphins, welche zur Unterscheidung beider verwendet werden können.

Bekanntlich giebt Morphin in Lösung mit SO_4H_2 mit Rohrzucker rote Färbung, in deren Spektrum man ein nicht sehr deutliches Band in Gelbgrün von 540—520 μ wahrnimmt. Oxydimorphin giebt bei gleicher Behandlung grüne Färbung und im Spektrum ein scharfes Band in Orange von 650—630 μ.

Bei der Reaktion des Morphins mit Fröhde's Reagens zeigt die schön violette Mischung anfangs eine Absorption des Grün mit einem Maximum von 509—478 μ. Wenn die Mischung grauviolett und grün wird, schwindet diese Absorption und man sieht Violett und Blau verdunkelt. Wie nun Hock gefunden, wird die zunächst rein violette Lösung durch Zusatz von etwas Rohrzucker schmutzig violett, es schwindet dann das Band in Grün und statt seiner sieht man ein scharfes Band in Orange von 596—581 μ. Wird dann nach etwa 10 Minuten die Färbung dunkelgrün, so erkennt man (bei engem Spalt) ein zweites schmales Band in Orange bei 642 μ (bei weitem Spalt erscheint rot absorbiert). Oxydimorphin zeigt in seiner violetten Mischung mit Fröhde's Reagens anfangs nur eine schwache Beschattung in Blaugrün etwa von 500—450 μ. Wenn die Mischung

[1]) Aus den Früchten der Areca Catechu.

missfarben geworden, tritt ein deutlicher Streif in Orange von 600 bis 580 μ auch ohne Zusatz von Rohrzucker auf. Nachdem dunkelgrüne Färbung eingetreten ist, sind die Streifen verschwunden und nur Violett etc. sind bis ca. 500 μ und Rot bis 660 μ beschattet.

Bei Boedekers Reaktion sieht man Folgendes:. ca. 1 mg Oxydimorphin in 8 Tropfen konzentrierter SO_4H_2 gelöst, macht gelblich, beim Erwärmen intensiv grün — Absorption in Orangerot von 650—630 μ. Morphin giebt so rosen- bis carmoisinrote Färbung ohne charakteristisches Spektrum.

Mischt man dann zu der grünen Lösung des Oxydimorphins 10 Tropfen Wasser, so wird die Mischung rosarot, giebt man weitere 50 Tropfen Wasser hinzu, so wird sie entfärbt und trübe. Man teilt nun in 3 Portionen und versetzt die erste derselben mit konzentrierter NO_3H, die zweite mit einem Tropfen Natriumnitritlösung, die dritte mit einem Tropfen einer Solution von Natriumhypochlorit. Alle drei Mischungen werden dunkelviolett und zeigen dann 2 Absorptionsstreifen, die man am deutlichsten in der ersten Mischung erkennt. Sie liegen in Grün von 540—490 μ und Orange von 600—580 μ.

Morphin veranlasst bei gleicher Behandlung mit den 3 letztbezeichneten Reagentien rote Färbung ohne charakteristische Absorptionsstreifen.

Ueber einige Abkömmlinge des Acetessigäthers.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 3. XII. 1895.)

Zu der nachfolgenden Mitteilung über einige Abkömmlinge des Acetessigäthers sehe ich mich veranlaſst, weil mir das zur Beschaffung gröſserer Mengen derselben erforderliche Ausgangsmaterial, die Glyoxylsäure, zur Zeit nicht zur Verfügung steht, deren Darstellung auch längere Zeit erfordert und ich mir die ungestörte Weiterarbeit sichern möchte. Ich habe Versuche angestellt zu dem Zweck α-substituierte Acrylsäuren oder deren Verwandte zu gewinnen durch Kondensation von Glyoxylsäure mit Malonsäureäther und mit Acetessigäther unter Anwendung von Schwefelsäure als Kondensations-

mittel. Wie ich gleich erwähnen will, verlief der bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführte Versuch mit Malonsäureäther ganz resultatlos; anstatt eines Kondensationsproduktes wurde durch Verseifung des Aethers Malonsäure erzeugt, welche für sich und in Gestalt ihres in Wasser schwer löslichen, wasserhaltigen Barytsalzes identificiert wurde. Während nun das Gemisch von Glyoxylsäure, etwas Alkohol und Malonsäureäther auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zunächst ganz farblos bleibt und auch nach längerem Stehen nur schwach gelb wird, erhitzt sich die aus Acetessigäther, Glyoxylsäure und etwas Alkohol bestehende Mischung auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure stark, wird gelb und entwickelt Gas. Dennoch vereinigt oder kondensiert sich die Glyoxylsäure nicht mit dem Acetessigäther; ihre Gegenwart ist aber erforderlich, damit dieser eine eigentümliche Veränderung erfährt, welche ausbleibt, wenn sie in dem Versuch ausgeschaltet wird. Auf Kosten der Glyoxylsäure, welche vollständig in flüchtige Substanzen umgewandelt wird, unter welchen speziell Kohlensäure nachgewiesen wurde, oxydiert sich der Acetessigäther höchst wahrscheinlich zu dem Aether einer Oxyketonsäure und dessen näheren Abkömmlingen und es bleibt fast nur fraglich, ob die Oxydation sich auf die Methylgruppe oder auf die Methylengruppe, was wahrscheinlicher ist, erstreckt, wobei hier allerdings von der Formel $CH_3 - C(OH) = CH - COOC_2H_5$ abgesehen wurde.

Die Darstellung der Produkte erfolgt in folgender Weise. Zu dem klaren flüssigen Gemisch von gleichen Gewichtsteilen Glyoxylsäure von 1,33 spez. Gew. und Acetessigäther, z. B. je 10 g, setzt man unter Umschwenken mehrere (7) Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, läſst 24 Stunden stehen, setzt neuerdings unter Umschwenken mehrere Tropfen Schwefelsäure zu und wiederholt dies einige Tage hindurch, bis man auf die angegebene Menge ca. 7 ccm konzentrierte Schwefelsäure verbraucht hat. Die Mischung erwärmt sich bei diesem vorsichtigen Zusatz der Schwefelsäure nur wenig, sie wird vom zweiten Tage ab erst intensiv gelb, dann rot und zeigt eine grüngelbe Fluorescenz. Zugleich nimmt ihre Konsistenz beträchtlich zu und es bildet sich an ihrer Oberfläche eine zähe Decke. Während der ganzen Zeit entweichen Gasblasen, besonders stürmisch beim Zutröpfeln frischer Schwefelsäure, so daſs dadurch Schäumen hervor-

gerufen wird. Beim Durchstechen der eben erwähnten zähen Decke entweicht eine reichliche Menge Gas, welches vorher am Austritt verhindert war.

Die Mischung wurde am 10. Tage in folgender Weise weiter verarbeitet. Sie wurde mit Aether verdünnt, die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gebracht und in demselben mit Wasser durchgeschüttelt. Auf diese Weise wurde die Schwefelsäure und ein Teil der wasserlöslichen Produkte entfernt.

Die ätherische Lösung wurde hierauf verdampft. Es hinterblieb ein hellgelb gefärbtes Oel, welches zunächst längere Zeit mit kaltem Wasser durchgeschüttelt wurde, da es an dasselbe sauer reagierende Bestandteile abgab. Nach meinen Erfahrungen scheint in dieser wässrigen Lösung im Wesentlichen dieselbe organische Säure enthalten zu sein, welche sich auch in dem schwefelsäurehaltigen Auszug vorfindet. Der wässrige Auszug hinterläſst beim Verdampfen auf dem Wasserbad einen gelben Sirup, welcher sich bis auf wenig Oel wieder völlig in kaltem Wasser löst. Diese wässrige Lösung scheidet aus heiſser ammoniakalischer Silbernitratlösung Silber aus, wird aber von Bleiacetat ebenso wenig wie die des Acetessigäthers gefällt. Sie gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion und mit ammoniakalischer Kupferlösung nicht das für den Acetessigäther besonders charakteristische, in verdünnter Essigsäure ziemlich schwer lösliche Kupfersalz. Beim Kochen mit kohlensaurem Kalk entwickelt die Lösung beiſsenden aber zugleich obstähnlichen Geruch. Sie wurde mit Barythydrat möglichst genau neutralisiert und der Ueberschuſs der Base, welcher sich auch durch die dadurch bewirkte intensive Gelbfärbung verrät, mit Kohlensäure beseitigt. Das Barytsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und enthält nach dem Trocknen bei 105° 34,29 Proz. Baryum. Durch das Trocknen erleidet das Salz schon eine geringe Veränderung, denn bei Behandlung mit Wasser läſst es einen Rückstand. Die dem Salz zu Grunde liegende Säure vermochte ich bislang nicht in analysenreiner Form zu erhalten.

Das mit Wasser behandelte Oel wurde zur weiteren Reinigung zunächst mit einer Lösung von essigsaurem Blei auf dem Wasserbade erwärmt und dann wieder in Aether aufgenommen. So wurde etwas weiſses Bleisalz gewonnen, welches nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefel-

säure Dämpfe entwickelte, welche sowohl nach Essigäther rochen, wie Kratzen im Schlund bewirkten. Das Bleisalz enthielt 41,49 Prozent Blei.

Da die Versuche, das Oel aus seiner Lösung in Aether, Alkohol, wässrigem Alkohol, Aceton, Chloroform in Krystallen zu erhalten, sämtlich fehlschlugen, wurde es erst mit Barytwasser verrührt und die Mischung hiernach mit Aether ausgeschüttelt. Barytwasser verwandelt einen Teil des Oels in ein gelb gefärbtes Salz, welches schon durch diese Färbung seine Verwandtschaft mit dem oben erwähnten, aus der wässrigen Säurelösung gewonnenen basischen Salz verrät. Natronlauge wirkt ähnlich aber verseifender wie Barytwasser. Ich habe darum das letztere vorgezogen.

Die ätherische Lösung des Oels wurde verdampft. Das Oel ist farblos, dickflüssig, erstarrt aber nicht bei Frostwetter. Beim Erhitzen entwickelt es beifsend riechende Dämpfe, welche im Schlund stark reizen und erzeugt dann eine nur langsam, aber vollständig verbrennende Kohle. Das Oel löst sich in wässrigem Ammoniak kaum, wie es denn in Wasser selbst ganz unlöslich ist. Brom entwickelt damit Ströme von Bromwasserstoff und erzeugt ein Produkt, welches sich in verdünnter Soda nicht löst, aber beim Kochen mit Natron und Anilin den Geruch von Carbylamin entwickelt. Das Oel wird beim Kochen mit Essigsäure und Phenylhydrazin in eine in Alkohol leicht lösliche stickstoffhaltige Substanz umgewandelt. Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Oels mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht ein Produkt, welches mit Eisenchlorid ähnlich dem Acetessigäther aber schwächer reagiert.

Beim Erhitzen mit Barythydrat im geschlossenen Rohr wird das Oel tiefgehend verändert. Experimentell läfst sich zuerst Verseifung, dann Spaltung feststellen, wenn auch beide Prozesse nebeneinander verlaufen. Durch die Spaltung entstehen vorwiegend Kohlensäure und Alkohol; aber auch Oxalsäure und eine dem Anschein nach in die aromatische Reihe gehörige Substanz wurden isoliert.

Die Analyse des Oels führte zu Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $C_{12} H_{18} O_7$ hinweisen, welche sich darin von der des Acetessigäthers unterscheidet, dafs in zwei Molekülen desselben zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff ersetzt sind.

0,2351 g Substanz lieferten 0,4522 g Kohlensäure und 0,1408 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{12}H_{18}O_7$	
C = 52,55 Proz.	52,45 Proz.
H = 6,57 „	6,65 „

Man erkennt leicht, dafs ein Körper von der Konstitution

$$\begin{array}{l} CH_3 - CO - CH - COO\,C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad > O \\ CH_3 - CO - CH - COO\,C_2H_5 \end{array}$$

ein Abkömmling des Ketonalkohols

$$CH_3 - CO - CHOH - COO\,C_2H_5$$

ist, welcher natürlich Salze geben mufs. Die im oben erwähnten Barytsalze, wie im Bleisalze gefundenen Metallmengen lassen sich auf den angegebenen Ketonalkohol zurückführen, doch ist zur Sicherstellung ihrer Zusammensetzung die Analyse der Säure erst noch zu erbringen.

Ueber glyoxylsaures Natrium.

Von Demselben.

Beim Aufgiefsen einer alkoholischen Lösung von Glyoxylsäure auf Natriumäthylat entsteht unter beträchtlicher Erhitzung das in Alkohol durchaus unlösliche glyoxylsaure Natrium, welches nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_2H_3NaO_4$ besitzt, denn es lieferten 0,1732 g getrocknetes Salz 0,1082 g Natriumsulfat, entsprechend 27,37 Proz. Natron. Die Theorie fordert 27,19 Proz. Natron.

Darmstadt, 2. December 1895.

Chem. Tech. Labor. (Privat).

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Ueber Bau und Nervatur der Blattzähne und Blattspitzen mit Rücksicht auf diagnostische Zwecke im Gebiete der Pharmakognosie.

Von Hans Virchow.

Eingegangen am 1. IX. 1895.

Einleitung.

Der vorliegenden Arbeit liegt die Absicht zu Grunde, die Form- und Strukturverhältnisse der Blattzähne, insbesondere den Verlauf der Nerven in ihnen im Zusammenhange mit dem anatomischen Bau des Blattrandes mit Rücksicht auf praktische Fragen näher kennen zu lernen. Sehr oft wird es selbst dem geübten Mikroskopiker zur Unmöglichkeit, bei den im allgemeinen sehr gleichmäfsig gebauten Blättern ein sicheres Urteil über die Herkunft und die Natur eines Blattes zu fällen. Hier giebt uns der Verlauf der Nerven in den Zähnen und der anatomische Bau des Blattrandes, welche beiden Momente zuerst von Tschirch (in seinem mit Dr. Oesterle gemeinsam herausgegebenen anatomischen Atlas) einer eingehenderen Betrachtung gewürdigt worden sind, noch in allen den Fällen, wo andere Anhaltspunkte nicht genügenden Aufschlufs geben, ein gutes Mittel an die Hand, das für diagnostische Zwecke von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist und mit Hilfe dessen man zu besseren Resultaten gelangt, als dies durch blofse Feststellung des inneren Baues möglich ist, namentlich, wenn man gleichzeitig den Bau eventueller Haarorgane, den Bau der Epidermen und der Nervenbündel, der Wasserspalten, der Spaltöffnungen und der Cuticula berücksichtigt. — Tschirch hat in dem genannten Werke gezeigt (Lieferung I S. 9—12 Tafel 3), dafs man nicht nur sämtliche Theeverfälschungen an dem Bau und der Nervatur der Blattzähne der als Verfälschungsmittel benutzten Blätter erkennen kann, sondern auch im Stande ist

Anhaltspunkte für die Verwandtschaftskreise nahe verwandter Arten oder Kulturvarietäten im Bau der Blattzähne zu gewinnen (z. B. bei Mentha).

Daher schien es eine lohnende und dankbare Aufgabe zu sein, diese bereits festgestellten Thatsachen und Lehrsätze durch neue Belege an einem umfangreicheren Materiale zu prüfen, sie ins Einzelne zu verfolgen, kurz die Giltigkeit des Grundproblems an neuen bemerkenswerten Beispielen zu prüfen und damit der anatomisch-pharmakognostischen Litteratur neue Beiträge zu liefern.

Ich habe diese Untersuchungen auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Tschirch im pharmazeutischen Institut der Universität Bern durchgeführt. Einen grossen Teil des Materials verdanke ich auch dem Direktor des botanischen Gartens in Bern, Herrn Professor L. Fischer.

Hauptsächlich haben offizinelle Blätter, die mit Blättern verwandter Arten oder mit Blättern aus fremden Gattungen in Folge gleichartigen oder ähnlichen Aussehens verfälscht oder verwechselt werden können, genauere Berücksichtigung gefunden. Das reichhaltige Material zu dieser Arbeit wurde mir aus der Sammlung des botanischen und pharmazeutischen Instituts der Universität Bern, sowie aus dem Tschirch'schen Herbarium bereitwilligst zur Verfügung gestellt.

Da ich es oft mit älteren, sehr stark getärbten Blättern zu thun hatte, so wurden dieselben mit Schultze'schem Macerationsgemisch behandelt, nachher in Alkohol eingelegt und mit Chlorallösung (5 : 2) erwärmt. Bei dieser Behandlung wurden die Blätter durchsichtig wie Glas und ihre Nervatur tritt schon ohne weitere Präparation auf's deutlichste hervor.

Zuweilen waren die Nerven in den Blattzähnen so schwach entwickelt, daſs es Schwierigkeiten bereitete, ihre Nervatur zu verfolgen. Angestellte Versuche die Nerven mit Phloroglucin und Salzsäure zu färben erzielten keine guten Resultate.

Im andern Falle lieſs die starke Behaarung auf der Blattfläche nur schwach den Nervenverlauf in den Blattzähnen erkennen. Um ihn beobachten zu können, bedurfte es zur Entfernung der Haare eines mechanischen Eingriffes. Erfolg erzielt man hier indem man durch Abziehen der Epidermis die Filzhaare entfernt.

Dies geschah in der Weise, dafs ich die mit Schultze'schem Macerationsgemisch behandelten Blätter längere Zeit in Wasser liegen liefs und dann sehr vorsichtig mit Hilfe einer Pinzette die Epidermis abzuziehen versuchte. Bei der Gattung Verbascum liefsen sich die Haare auf einfachere Weise entfernen, indem man die Blätter etwa dreifsig Minuten mit Wasser kochte und mit Hilfe eines Scalpells die Haare vorsichtig vom Rande und von der Fläche entfernte.

Die Beobachtungen wurden stets an zahlreichen Blattzähnen verschieden alter Blätter gemacht und die Nervatur von allen genau zeichnerisch aufgenommen. Aus dem Vergleich der Zeichnungen ergab sich dann das Typische. Die auf den Tafeln dargestellten Zeichnungen sind aus weit über 400 Skizzen ausgewählt und dürfen als typische gelten.

I. Bau der Blattzähne und der Blattspitze von Blättern naheverwandter Arten.

1. Mentha.

Mentha piperita.

Die Blätter sind kurzgestielt, eilanzettlich bis eiförmig länglich, erreichen eine Länge von 7 cm und eine Breite von 3 cm, verjüngen sich am Grunde in den 8—10 mm langen Blattstiel, sind am Rande, besonders gegen die Spitze hin scharf gesägt, an der abgerundeten Basis ganzrandig. — Im getrockneten Zustande erscheinen sie auf der Oberseite dunkelgrün, unterseits etwas heller; mehr oder weniger auf beiden Seiten, besonders auf der Unterseite längs der Nerven ist die Blattspreite mit vereinzelten, kurzen Haaren besetzt, so dafs das Blatt fast kahl erscheint, hingegen beiderseits, vorzüglich an der Unterseite mit kleinen gelblichen, etwas vertieften Oeldrüsen versehen. Das Blatt wird von einem besonders auf der helleren Unterseite stark hervortretenden Mittelnerven durchzogen, von welchem jederseits unter spitzem Winkel 5—7 Sekundärnerven abgehen, die sich bogenförmig nach dem Blattrande hinziehen, sich dann nach oben umkrümmen, Schlingen bilden und so miteinander anastomosieren. (Tschirch-Österle Anatomischer Atlas Lieferung 4, S. 73. Tafel 19.)

Im typischen Falle wechseln grofse und kleine Sägezähne mit einander ab und ist es meistens die Regel, dafs ein oberer grofser und ein kleiner tieferliegender Zahn durch feine Verzweigungen von einem Sekundärnerven versorgt werden. Die Blattzähne haben eine dreieckige, kegelförmige Gestalt (Fig. 1). Die zu ihnen in Beziehung stehende Nervatur ist sehr charakteristisch. Ein kräftiger Nerv durchzieht den Zahn, verbreitert sich stark pinselförmig unter der Wasserspalten tragenden Spitze, die als Charakteristikum für Mentha dienen und an dieser Stelle eine Besprechung verdienen Sie treten bei fast allen Menthaarten meist auf der Blattoberseite (bei *Menth. pip.* zu 3—6) auf, seltener und in geringer Zahl auf der Unterseite (bei *Menth. pip.* 1 — 3). Die Zahl derselben variiert bei den verschiedenen Arten sehr und kommt dabei wohl hauptsächlich Klima und Standort in Betracht.[2]) Man kann sie als umgewandelte Spaltöffnungsapparate betrachten, die dazu eingerichtet sind, tropfbarflüssiges Wasser aus der Blattfläche austreten zu lassen. Sie sind stets offen, erheblich gröfser als die Spaltöffnungen desselben Blattes und lassen einen weiten Spalt erkennen. — Meistens befinden sie sich in der äufsersten Zahnspitze über Gefäfsbündelendigungen, einzeln oder zu mehreren beieinander, aber auch am Blattrande. Der Zahnnerv setzt sich mit dem nächsten stärkeren Bogennerven durch einen kurzen Ast in Verbindung, er selbst läuft als innerer Randnerv weiter fort und bildet mit dem äufseren Randnerven, der sich etwas tiefer an den Zahnnerv ansetzt, ein unteres zusammengedrücktes Viereck (Fig. 1).

Es lassen sich hier zwei von einander verschiedene Haartypen erkennen, gewöhnliche Trichombildungen und Oeldrüsen. Erstere beschränken sich auf das spärliche Vorkommen von sehr langen (450 mik) einreihigen, viel (bis 8) zelligen an der Basis oft sehr (bis 60, meist 20—30 mik) breiten und zuweilen, aber nur selten einer kurzen Zotte aufgesetzten, für gewöhnlich direkt der Epidermis eingefügten, in eine kegelförmige Spitze auslaufenden Haaren, welche hauptsächlich auf die Nerven der Blattunterseite angewiesen, nur vereinzelt auf die Facetten verteilt sind, so dafs das Blatt fast

[2]) Vergleiche Tschirch: Ueber die Beziehungen des anatomischen Baues der Assimilationsorgane zu Klima und Standort. Linnaea. Neue Folge. Bd. IX. Heft 3 und 4.

kahl erscheint. Ihre Cuticula ist gestreift. Im allgemeinen scheinen die kleineren, jüngeren Blätter namentlich an den Rippen reichlicher mit Haaren bedeckt zu sein als ältere Blätter, so daſs sie dort ein weiſsfilziges Aussehen besitzen. Die Haare werden oft sehr lang, 8—15 zellig und sind bei älteren Blättern meist abgebrochen. Ferner beobachtet man noch kürzere, mehrzellige, einreihige Haare, weniger breit als die Epidermiszellen, die der Mitte der letzteren aufgesetzt scheinen; auſser diesen treten noch kleine, einzellige, kegelförmige Haare mit dicker Wand auf, die besonders am Blattrande sitzen, denen sich dann noch kleine Köpfchenhaare anschlieſsen, welche auf der Lamina jüngerer Blätter in reichlicher Menge vorkommen, bis 40 mik lang und ca. 15 mik breit. Die groſsen, kurzgestielten Oeldrüsen bedecken zahlreich beide Blattseiten, besonders die Unterseite.

Die von einer Cuticula überzogene Epidermis ist beiderseits aus in der Flächenansicht buchtig welligen Zellen gebildet, die über den stärkeren Nerven geradwandig und gestreckt sind. Auf der Blattunterseite ist die Cuticula über dem Hauptnerven und stärkeren Sekundärnerven gefaltet. — Ebenso besitzt die untere Seite reichlich Spaltöffnungen, die obere deren nur sehr wenige.

Was die Eigentümlichkeiten des Blattrandes betrifft, so ist besonders hervorzuheben, daſs derselbe fast gerade ist, oder nur eine ganz schwache Umbiegung zeigt, wodurch sich Menth. pip. von den verwandten Arten unterscheidet. Der Querschnitt des Blattrandes zeigt unter der Epidermis der Blattoberseite eine einreihige, mit Chlorpohyllkörnern versehene, dünnwandige Schicht von Palissadenzellen, den physiologisch und morphologisch wichtigsten Teil des Mesophylls. Diese Palissadenzellen gehen vollständig um die Randkrümmung herum, zum Unterschiede von M. crispa und verwandten Arten, die eine mehr oder weniger starke Umkrümmung zeigen. Der Uebergang vom Palissadenparenchym zu dem chlorophyllarmen, stark durchlüfteten Merenchym wird durch eine Lage von undeutlich ausgebildeten Sammelzellen vermittelt; im Merenchym bemerkt man ein zartes Randbündel. Die Anordnung des Chlorophyllparenchyms um den Nerv ist eine relativ dichte. Verfolgen wir nun die mechanischen Verstärkungen des Blattrandes, so bemerkt man, daſs die Auſsenwandung der Epidermis zum Schutze gegen Einreiſsen an der

Randkrümmung dickwandiger als an anderen Stellen sich zeigt, also an der Herstellung der Festigkeit beteiligt ist. Bemerkenswert ist ferner, daſs die Cuticula nur an der Randkrümmung und nicht an der Lamina gefaltet ist. Eine Behaarung ist so gut wie nicht vorhanden, nur ganz vereinzelt treten, wie bereits erörtert, sehr kleine kegelförmige, einzellige Haare auf.

Tschirch faſst seinen Befund bezüglich des Blattrandes im anatomischen Atlas in folgenden Worten zusammen: „Der Blattrand ist wenig oder garnicht umgebogen und unbehaart — was für M. piperita sehr charakteristisch ist. Nur einige sehr kleine Kegelhaare (Anat. Atlas Lieferung 4, Tafel 19 Figur 2 t u. 4 f links oben) sind an ihm aufzufinden. Die Cuticula ist nur hier, nicht an der Lamina gefaltet, die Epidermis an der Randkrümmung dickwandiger als an den andern Stellen; ein zartes Randbündel verläuft im Merenchym.“

Mentha crispa L.

Die Blätter unterscheiden sich von der Pfefferminze durch ihre rundliche, eiförmige, oder herzförmige Gestalt, erreichen einen Durchmesser von 3 cm, sind 2—5 cm lang, sitzend oder kurz gestielt, scharf zugespitzt, am Grunde abgerundet oder herzförmig Vom Hauptnerven gehen die Sekundärnerven in einem spitzeren Winkel ab als bei Menth. pip., treten auf der Unterseite stark hervor und verlaufen bogenförmig aufwärts zum Rande. Letzterer ist kräftig umgebogen, wellig kraus, grob eingeschnitten gezähnt, mit zugespitzten, scharf hervorgezogenen Sägezähnen, die durch ihre ungleiche Gröſse wesentlich von einander abweichen.

Enorm groſse Zähne wechseln mit sehr kleinen ab.*) Sie weichen in ihrem Bau sehr von *Menth. pip.* ab, haben nicht eine kegelförmige, sondern meist längliche, ovale Gestalt und machen in der ganz von Menth. pip. abweichenden, charakteristisch hervortretenden Nervatur eine Unterscheidung leicht möglich. Im Zahne verläuft ein langer Nervenast in seichtem Bogen, an dessen pinselartig endigende Spitze ein kräftig hervortretender äuſserer Randnerv sich ansetzt, der wiederum Aeste entsendet, die mit dem inneren Rand anastomosieren. (Fig. 2.) Wasserspalten liegen in der Zahnspitze auf der Oberseite 3—5, auf der Unterseite 2—3.

*) Vergleiche auch den Anatomischen Atlas von Tschirch und Oesterle, Taf. 19.

Der Querschnitt des Blattrandes bietet uns ein charakteristisches Bild, welches den Unterschied von *Menth. pip.* sofort kenntlich macht. Er ist stark umgebogen, mit zahlreichen, ziemlich langen Haaren versehen. Die im oberen Blattgewebe befindlichen, einreihigen Palissadenzellen nehmen fast die Hälfte des Blattdurchmessers ein, führen nicht um die Randkrümmung herum, sondern treten an der Umkrümmungsstelle zurück. Im locker und reich durchlüfteten Schwammparenchym verläuft ein mehr oder minder kräftiges Gefäſsbündel. Die obere Epidermis des Randes ist stärker verdickt, die Cuticula an der Randkrümmung fein gefaltet. Was die Behaarung anbelangt, so ist dieselbe eine wechselnde, aber immerhin in den meisten Fällen eine starke. Die Haarformen zeigen keine erheblichen Abweichungen, mit Ausnahme der kleinen Kegelhaare, welche hier fehlen. Die Köpfchenhaare haben dieselbe Gröſse wie die von Menth. pip.; kurze und bis 500 mik lange, einreihige, 1—6 zellige Haare mit einer Basisbreite von ca. 35 mik sind mehr oder weniger zahlreich auf beiden Seiten, die kurzen sitzen meist einer breiten Epidermiszelle auf, die zahlreichen, auf den Nerven und am Rande befindlichen langen Haare, welche bei weichbehaarten Crispaformen vorkommen, zeigen eine gestreifte Cuticula, sind an den Querwänden gekrümmt, einreihig und mehrzellig.

Die Epidermis wird beiderseitig aus verschiedenartig gestalteten Zellen gebildet, die Zellen der oberen Epidermis sind relativ groſs, ihre Wandungen wenig wellig verbogen; die der unteren sind kleinzellig und zeigen stark wellig verbogene Querwände.

Auf der Unterseite befinden sich zahlreiche Spaltöffnungen, ebenso bedecken Oeldrüsen beide Blattseiten in reichlicher Menge. Obwohl man in der Litteratur die Angabe findet, daſs Menth. crispa eine durch Kultur entstandene Abart der Menth. aquatica L. sei, so kann ich dieser Behauptung keineswegs beipflichten. Der Verlauf der Nerven in den Blattzähnen ist so abweichend von Menth. aquat., wie später gezeigt werden wird, daſs die Anschauung, Menth. crispa möchte aus Menth. aquatica hervorgegangen sein oder ihr nahe stehen, abzuweisen ist.

Unter den Handelswaren finden sich bisweilen auſser den beiden offizinellen Drogen Blätter von anderen Arten und Varietäten, die Veranlassung zur Verwechselung geben können und daher an dieser

Stelle zu einer vergleichenden Betrachtung herangezogen werden müssen.

Mentha aquatica L.

Die Blätter sind eiförmig, bis länglich elliptisch, ungleich gesägt, mehr oder weniger langgestielt.

Die Blattzähne sind relativ klein, treten weniger scharf hervor als wie bei Menth pip., weichen vollständig von der langgestreckten Form der Zähne von Menth crispa ab, auf kleine folgen auch hier mittelgroſse Zähne. Die Nervatur läſst deutlich den Unterschied erkennen. Von der Spitze des pinselförmig verbreiterten Nervendes geht ein Nerv ab, der mit dem an den Zahnnerv sich ansetzenden, nächsten starken Bogennerven ein deutlich ausgebildetes Viereck bildet (Fig. 3).*) In der Zahnspitze sind Wasserspalten zahlreich, oben 3—6, unten 1—2.

Die Behaarung variiert. Bei einigen war sie nur sehr spärlich, bei anderen fanden sich meistens ziemlich viel lange (5—6) zellige Haare und einige kurze am Rande, auf den Nerven und der Lamina. Der Blattrand ist gerade oder nur schwach umgebogen.

Zum Vergleich wurden herangezogen:

Mentha aquatica L. (Bern) ex herb Brunner, mit starker Behaarung, Mentha aquatica prope Berolin. (Hasenhaide), mit sehr schwacher Behaarung, Mentha aquatica Untersee 1838, Mentha aquatica odorata ex herb. Guthnick unbehaart, Mentha aquatica β. hirsuta Willd. Thun ad ripas Arolae, ex herb. Fischer-Oster, mit starker Behaarung.

Bei allen Exemplaren war der Bau der Blattzähne und der Typus bezüglich der Nervatur derselbe.

Auch eine mir vorliegende Menth. hirsuta Kuntze, ex herb. Brunner (Berlin-Hasenhaide) scheint nur eine Form der Menth aqu. zu sein, denn sie stimmte, was Bau der Blattzähne und deren Nervatur sowie Behaarung anbelangt, mit Mentha aquat. vollständig überein.

Mentha viridis.

Die Blätter von Mentha viridis (Mentha sylv. L. δ glabra Koch Syn. 550 Mentha viridis L. Sp. 804 D. 371, Flor. Gall. et

*) Tschirch-Oesterle, Anatom. Atlas Taf. 19, Fig. 27.

Germaniae exsiccata sind denen der Pfefferminze sehr ähnlich, unterscheiden sich aber von ihnen schon durch die auffallend hellgrüne Farbe, besonders unterseits, sind ferner mehr lanzettförmig, zugespitzt, sitzend oder nur ganz kurz gestielt.

Die Zähne des scharf gesägten Randes wechseln als grofse und kleine mit einander ab wie bei *piperita*, stehen aber in Anbetracht ihres schlanken Baues und ihrer Länge denen von crispa sehr nahe (Fig. 4)*). Hinsichtlich der Nervatur der Zähne und des Blattrandes sind Unregelmäfsigkeiten bemerkbar. Die Nervatur zeigt bald Anklänge an *piperita*, bald solche an *crispa*, sodafs sich ein einheitlicher Typus nicht geltend macht; meistens ist es die Regel, dafs sich an den pinselartig endigenden Zahnnerv ein schwacher, äufserer Randnerv mit mäfsiger Verzweigung ansetzt (Fig. 4). Wasserspalten findet man auf dem Zahn oberseits 2—4, unterseits 1, selten 2.

Auch der Blattrand ist kräftig umgebogen, immerhin aber nicht so stark wie bei crispa. Zufolge dieser charakteristischen Eigenschaften, welche Menth. viridis zum Teil mit *piperita*, zum Teil mit crispa teilt, hält sie die Mitte zwischen beiden.

Die Behaarung ist nur eine spärliche; kurze neben einigen mehr (1—3-) zelligen, mittellangen Haaren finden sich vereinzelt am Rande und den Nerven, hingegen sind Oeldrüsen auf der Blattspreite sehr zahlreich, doch weichen Geruch und Geschmack bedeutend von Menth pip. ab.

Dasselbe Verhalten zeigte eine aus dem botanischen Garten Berns erhaltene M. viridis.

Menth. viridis kommt auch unter dem Namen: echte „Spearmint“ aus Amerika in den Handel. Mir stand authentisches Material von Albert. M. Todd, Nottawe Mich. zur Verfügung.

Die Blätter derselben sind klein, länglich lanzettlich, kurz gestielt oder sitzend, auf der Oberseite tief grün, unterseits hellgrün.

Der Bau und die Nervatur der Zähne näherte sich sehr unserer viridis. Ein direkt von der Spitze des Zahnnervs auslaufender äufserer Randnerv bildet mit dem inneren Randnerv ein herabgezogenes Viereck.

*) Tschirch-Oesterle, Anatom. Atlas Taf. 19. Fig. 24.

(Fig. 5). Die Blätter trugen ganz vereinzelte, gekrümmte Haare auf den Nerven und am Blattrande, welcher umgebogen war. — Oeldrüsen waren zahlreich.

Unter den verschiedenen Varietäten von Mentha viridis fanden sich krausblättrige Formen, wie *Mentha crispata* Schrader, die als eine gute Art von manchen Autoren (Hampe - Just II. 2) anerkannt wird, so daſs man zu der Anschauung hinneigt, daſs *Mentha crispa* von einer *viridis* bezw. *sylvestris* abstamme.

Dieser *Mentha crispata* Schrader (M. sylv. L. crispata K. Syn. 550. cat sem. h. Goett. Willd, En. 2 p. 608, welcher man häufig im Handel begegnet, zeigt fast den gleichen Habitus wie M. viridis. Ihre Blätter sind zum Unterschiede länglich bis herzförmig, blasig runzlig, am Rande wellig, tief eingeschnitten gesägt, wie jene hochgrün, unterseits blasser, mit scharf zugespitzten schmalen, tutenförmig zusammengerollten Sägezähnen, in deren Spitze auf der Oberseite 3--5, auf der Unterseite 1—2 Wasserspalten liegen.

Ihr Nervenverlauf näherte sich dem Sylvestris-Typus, der im folgenden näher beschrieben wird.

Die Behaarung fehlt fast ganz oder ist nur spärlich am Rande und an den Nerven der unteren Blattfläche. Oeldrüsen sind zahlreich vorhanden.

Mentha sylvestris L.

Die Blätter von Mentha sylvestris sind fast ganz oder ganz ungestielt, eirund, länglich oder lanzettlich, und charakterisieren sich besonders durch die stark weiſsfilzige Beharrung der Unterseite auf den Nerven und den Blattfacetten.

Die scharfen Zähne des Randes variieren in ihrer Form ganz erheblich; entweder zeigen sie Aehnlichkeit mit denen von *piperita,* alsdann sind sie verhältnismäſsig kurz, dreieckig (ex herb. Fischer) oder aber sie besitzen (in den meisten Fällen) den ausgesprochenen Charakter einer Crispaform, sind spitz, langgestreckt und weit ausgezogen (Fig. 6) (ex herb Brunner.)*)
In beiden Fällen machte sich der Typus geltend, daſs unterhalb in geringer Entfernung vom pinselartig verbreiterten Bündelende am

*) Tschirch-Oesterle, Anatom. Atlas. Tafel 19, Fig. 25.

Zahnnerv ein äufserer, ziemlich kräftiger Randnerv ansetzt, der durch eine Anastomose mit dem inneren Randnerv ein unregelmäfsiges Viereck bildet. In der Spitze befinden sich Wasserspalten, 4—6 oben, 2—3 unten.

Der Bau des Blattrandes erinnert an crispa. Er ist stark umgebogen und trägt kurze sowie viele lange, stark gekrümmte Haare, welche weniger zahlreich bei den Crispaformen sind. Oeldrüsen sind nur wenige vorhanden.

Mentha arvensis L.

Die Blätter sind mehr oder weniger langgestielt, oval oder elliptisch. Die Blattzähne sind im typischen Falle klein, nicht spitz, sondern abgerundet (Fig. 7). Wasserspalten fehlen oder es zeigt sich nur selten eine am Zahn. Ihr Bau ist ein anderer, von *piperita* völlig abweichender; auch hinsichtlich der Nervatur der Zähne und des Randes treten so merkliche Unterschiede hervor, dafs weder Uebergangsformen zu beobachten sind, noch an eine Ableitung der *M. piperita* von *M. arvensis* gedacht werden kann. (Tschirch-Oesterle, Anatom. Atlas Taf. 19 Fig. 26.) Der Typus, welcher sich bei allen zur Beobachtung herangezogenen Exemplaren zeigte bestand darin, dafs sich an den Zahnnerv ziemlich tief unten in seitlicher Stellung ein deutlich ausgebildetes Viereck in Quadratform ansetzt (Fig. 7), — zum Unterschiede von aquatica, wo ein oberes Viereck auftritt —, auf dessen eine Seite sich ein von der Spitze des Bündelendes auslaufender, schwacher Nerv stützt, der mit dem Zahnnerv ein kleines Dreieck bildet.

Das Blatt trägt an den Nerven und dem schwach umgebogenen Blattrande viele sehr lange (4—5-) zellige Haare neben kurzen gekrümmten Hakenhaaren. Oeldrüsen sind nicht sehr zahlreich.

Der Befund war derselbe bei allen untersuchten Exemplaren (M. arv. ex herb. Brunner, Guthnik, Tschirch u. M. arv. ovalifolia Opiz,)

Mentha arvensis japonica.

Es schien mir von Interesse, die in der botanischen Sammlung befindliche Menth. arvensis japonica Todd zum Vergleich mit heranzuziehen, die durch das aus ihr gewonnene Pfefferminzöl, welches durch einen hohen Gehalt an Menthol ausgezeichnet ist, an Bedeutung gewinnt.

Die Blätter haben eine länglich eiförmige Gestalt, sind grofs, langgestielt, in den Blattstiel verschmälert, am Rande scharf gesägt.

Die Form des Blattes sowie der Bau der mittelgrofsen, scharfen Sägezähne einschliefslich ihrer Nervatur läfst deutlich den Unterschied von unserer *M. arvensis* und *M. pip.* hervortreten; ihr Nervenverlauf entfernt sich am weitesten von *Menth. aquat.*, indem nämlich an den Zahnnerv sich seitlich ein gut ausgebildetes Dreieck anlegt (Fig. 8), welches gebildet wird von einem Nerven, der von der Spitze des pinselförmig verbreiteten Nervenendes ausläuft, und vom Zahnnerv selbst und einem sich an ihn ansetzenden, stärkeren Bogennerven. — Anklänge an M. pip. zeigten sie im Verlauf des äufseren Randnerven mit seiner charakteristischen Verzweigung, der hier aber von der Spitze des Zahnnervs ausgeht. Auch fanden sich an der Zahnspitze Wasserspalten, auf der Oberseite 1—3, auf der Unterseite fehlten sei.

Der Blattrand war nur schwach umgebogen, die Behaarung ziemlich stark, meist kurze neben einigen mittellangen, ungekrümmten Haaren, zahlreiche Oeldrüsen waren sichtbar. Der Bau der Blattzähne von *M. arv. jap.* läfst auf die Aehnlichkeit mit *M. pip.* L. (Sp. 805 var. α Laegii Koch, Lyn. 633, Mentha Laegii Steudel, M. pyramydal) schliefsen. Die japonica war von unserer echten piperita einerseits durch die stärkere Behaarung unterschieden, andererseits bestand eine Abweichung in dem umgebogenen Blattrande. Sehr zahlreiche, kleine Kegelhaare sowie viele, lange, mehr- (5—6—) zellige gekrümmte Haare waren am Blattrande und auf den Nerven beider Seiten vertreten.

Anders verhält es sich mit der wildwachsenden, japanischen *M. arvensis.* Sie nähert sich bezüglich des Baues der Blattzähne der europäischen *M. arvensis*, die Nervatur hingegen ist von ihr abweichend, die charakteristischen Eigentümlichkeiten, wie sie bei *M. arvensis*, sich zeigten, treten hier sehr zurück, das untere Viereck fehlt ganz, ein oberes Dreieck, das nahe zu in ein Viereck übergeht, macht sich nur selten bemerkbar (Fig. 9). Wohl aber stimmte sie in der Art der Behaarung mit unserer arvensis überein, besonders trat die Krümmung der Haare am Rande in äufserst starkem Mafse hervor. — Auch Oeldrüsen waren zahlreich.

Mentha rotundifolia L.

Noch erwähnt zu werden verdient die nicht selten vorkommende Mentha rotundifolia L. Sie zeigt fast denselben Habitus der Krause-Minze, ihre Blätter sind ungestielt, herzförmig oval, rundlich, stumpf abgerundet, schwach sägeartig gekerbt, sehr runzlig, oben grün, mit meist kurzen und einigen langen Haaren auf den Nerven, unterseits durch die weifsfilzige, dichte Behaarung kenntlich.

Die Blattzähne sind äufserst klein, mehr nach innen eingestülpt, stehen im Bau und in der Nervatur keiner der berücksichtigten nahe. Wasserspalten waren selten, bisweilen 1 oder 2 auf der Oberseite an einem Zahne. Im typischen Falle setzt sich am pinselförmig verbreiterten Bündelende ein anfangs bogig verlaufender, äufserer Randnerv an und bildet mit dem in anastomosierender Verbindung stehenden, inneren Randnerven ein gewölbtes Viereck. (Fig. 10.) Der Blattrand erweist sich charakteristisch durch seine erheblich starke Umkrümmung und durch die mehr oder minder reichliche Behaarung; kleine Kegelhaare und mittellange, gekrümmte Haare waren an ihm zu finden. Oeldrüsen sind nicht sehr zahlreich.

Diese Beobachtungen wurden gemacht an Exemplaren: M. rotundifol. exherb Guthnick, prope Neuenstadt; M. rotundifol. S. Nevada, Fischer-Oster; M. rotundifol. (Brunner); M. rotundifol. (Tschirch).

Da das Ergebnis, welches sich aus dieser vergleichend morphologischen Betrachtung herausstellte, übereinstimmend war mit dem von Tschirch im anatomischen Atlas (Lieferung 4, S. 77) verzeichneten, so pflichte ich dessen Ansicht bei, dafs die Pfefferminze und die Krauseminze mit keiner der anderen Arten oder Varietäten verwechselt werden kann, sobald man den Bau und den Nervenverlauf der Zähne mit Einschlufs der Behaarung einer eingehenderen Betrachtung würdigt. Die Untersuchung hat ferner zu dem Resultat geführt, dafs *Menth. pip.* keine gemeinsamen Eigenschaften mit *aquatica,* von der sie sich am weitesten entfernt, mit der europäischen *arvensis* oder *rotundifolia* teilt, eher eine entfernte Aehnlichkeit mit *viridis* besteht, diese Motive daher zur Ableitung von einer der genannten Arten als Kulturform keineswegs berechtigen. Die zahlreichen Merkmale, durch welche der Beobachter in den Stand gesetzt ist, *Menth. pip.* von anderen Arten leicht zu

unterscheiden, veranlafsten Tschirch, sie für eine gute Art zu halten. Eine andere Stellung nimmt hingegen *Menth. crispa* ein. Es machen sich so viele Uebergänge zur Sylvestrisgruppe bemerkbar, dafs man mit Sicherheit annehmen kann, dafs *crispa* aus der *Sylvestris*-Gruppe hervorgegangen sei, wie das ja auch Tschirch annimmt.[1])

Während bei den *Mentha*arten die Blattzähne diagnostische Verwertung gefunden haben, hat bei der Gattung *Artemisia* die Blattspitze sich als ein wichtiges Charakteristikum erwiesen, das für diagnostische Zwecke verwendbar ist.

2) Artemisia.

Artemisia Absinthium L.

Die oberseits graugrünen, unten weifsgrauen, seidenartig glänzenden, mit einem Filz von kurzen, zarten, anliegenden Härchen bedeckten Blättchen weisen bezüglich ihrer Fiederteilung Unterschiede auf. Die grundständigen Blätter zeigen einen ovalen Umrifs sind langgestielt, dreifach fiederteilig, die Stengelblätter kleiner, kürzer gestielt, doppelt und einfach fiederteilig, die obersten endlich ungestielt, oft völlig ungeteilt.

Bei der Feststellung des Nervenverlaufes wurden die Blätter stets mit der Unterseite auf den Objektträger gelegt.

Unterwirft man die stumpfe, breit zungenförmig abgerundete Blattspitze einer näheren Betrachtung, so sieht man, dafs ein stark pinselförmig sich verbreitender Hauptnerv mit zwei konvergierenden Randnerven in dieselbe eindringt. Im typischen Falle zeigte sich (Fig. 11), dafs unter einem spitzen Winkel von 60° rechts vom Hauptnerv ein Sekundärnerv abgeht, der bogenförmig zum Randnerven verläuft und mit ihm ein grofses, gewölbtes Dreieck bildet. Längs des Randnerven zieht sich ein kurzer Nervenast hin. Links vom Hauptnerv findet sich in der äufsersten Blattspitze ein kleines Dreieck ausgebildet, welches durch die anastomosierende Verbindung des Hauptnerven mit dem Randnerven zustande kommt. — In der

[1]) An dieser Stelle sei ein sinnstörender Druckfehler in Tschirch's Anatom. Atlas berichtigt. Auf S. 76, linke Columne, Zeile 5 von unten mufs es statt Piperita natürlich crispa heifsen. „Der Bau des Blattrandes jedoch ist der crispa ähnlicher."

Blattspitze liegt zuweilen oberseits eine Wasserspalte. Das Nervennetz ist auf der Blattfläche ein sehr verzweigtes. Die Epidermis der Blattoberseite besteht in der Flächenansicht aus polyedrischen, tafelförmigen Zellen mit fast geraden oder nur schwach welligen Wänden, die der Unterseite aus unregelmäfsig wellig verbogenen Wellen. Spaltöffnungen finden sich beiderseits, vornehmlich auf der Blattunterseite, ferner T-förmige Haare, deren Stiel aus mehreren Zellen gebildet ist, und zahlreich mehrzellige, kurzgestielte Oeldrüsen, welche in Vertiefungen beider Seiten des Wermutblattes sitzen.*)

Der Querschnitt durch den Blattrand zeigt uns, dafs derselbe nicht umgebogen sondern gerade ist und von einem dichten Saume von Filzhaaren umkleidet wird. Die Cuticula ist sowohl an der Randkrümmung wie an der Lamina gefaltet. Im oberen Blattgewebe befindet sich eine Reihe von Palissadenzellen, welche öfters geteilt sind, im unteren ein lockeres Schwammparenchym, in welchem man ein zartes Randbündel bemerkt.

Die mir zur Verfügung stehenden Exemplare waren:

Artemisia Absinth. ex herb. Brunner (Vallesia), *A. Absinth.* ex herb. Tschirch, *A. Absinth.* L. Sp. 1188, K. Syn 401 G. et G. 126, (Vendée) und frisches Material.

Artemisia vulg. L.

Die Blätter sind sitzend, etwas stengelumfassend, die unteren doppeltgefiedert geteilt, die oberen nur gefiedert geteilt, mit lanzettförmigen, spitzen Lappen versehen, nach oben hiu werden sie allmählich einfacher, nicht selten ungeteilt, alle oben grün. Die Verteilung der Trichome auf beide Blattseiten ist nicht die gleiche, die Oberseite erscheint fast kahl, hingegen ist die Unterseite durch eine dicht weifsfilzige Behaarung ausgezeichnet, die Haarformen sind die gleichen wie bei Artemisia Absinthium.

Die auch hier in Betracht kommende Blattspitze zeigt gegen über der vorigen einen gänzlich abweichenden Bau. (Fig. 12—13) Sie ist langgestreckt. — Ein sehr starker Hauptnerv tritt mit den beiderseitig kräftigen Randnerven in dieselbe ein und verbreitert sich pinselförmig. Auch das Nervennetz gestaltet sich

*) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie Fig. 368, S. 320.

anders, es ist einfacher. Die Sekundärnerven gehen fast rechtwinklig vom Hauptnerv ab und anastomosieren mit den Randnerven. Es haben sich in der Blattspitze zwei bemerkenswerte Typen herausgestellt. In dem einen Falle setzt sich rechts vom Hauptnerv unter spitzem Winkel von 45—50° ein Sekundärnerv an denselben an und strebt bogenförmig nach dem Randnerv hin (Fig. 12); im andern Falle gehen ebenfalls rechts vom Hauptnerven zwei Sekundärnerven fast rechtwinklig ab und bilden mit dem Randnerven ein oberes kleines und ein unteres gröfseres Dreieck (Fig. 13). An der Blattspitze war nur selten eine Wasserspalte auf der Oberseite sichtbar.

Die Epidermis der Blattoberseite setzt sich aus regelmäfsigen, in Reihen angeordneten, parenchymatischen Zellen zusammen und ist spaltöffnungsfrei, auf der Unterseite sind die Zellwände wellig verbogen, über den stärkeren Nerven geradwandig und gestreckt.

Auf dem Querschnitt erscheint der Blattrand stark umgebogen, auf der Oberseite ist er unbehaart, unterseits an der Umbiegungsstelle mit einem dichten Filz von wirr durcheinanderliegenden, langen, geschlängelten, farblosen Haaren versehen. Das einreihige Pallisadengewebe nimmt über die Hälfte des Blattdurchmessers ein, im reich durchlüfteten Merenchym verläuft an der Randkrümmung ein kräftiges Gefäfsbündel. Die Cuticula ist nur an dieser gefaltet, nicht an der Lamina. Die oberen Epidermiszellen sind stark verdickt.

Zum Vergleich wurden herangezogen:

Art. vulg. L. ex herb Brunner, prope Berolinum 1866. *Art. vulg.* L. ex herb Tschirch, prope Dresden 1860. *Art. vulg.* L. Suisse u. and.

Artemisia marit. L. var. Stechm.

Die Blätter ermöglichen schon durch ihre äufsere Gestalt leicht eine Unterscheidung von den beiden vorigen Arten. Sie sind etwa 2 cm lang und 1 cm langgestielt, ihre Spreite ist fiederteilig, die untersten Fiederabschnitte zeigen nochmalige Teilung.

Zur Erkennung des Nervenverlaufes mußten wegen der starken Behaarung die Haare in der in der Einleitung geschilderten Weise entfernt werden.

Die lange und schmale Spitze weicht von den beiden vorigen erheblich ab und bietet charakteristische Merkmale (Fig. 14—15). Ein starker Hauptnerv tritt mit den beiden Randnerven in dieselbe ein und verbreitert sich pinselartig. Auffällig erscheint es, daß letztere ganz bedeutend vom Rande zurücktreten (Fig. 15). Auch ist das Nervennetz ein wesentlich anderes. Die Sekundärnerven setzen sich in ziemlich weiten, regelmäßigen Abständen von einander an den Hauptnerv an und ziehen sich unter spitzem Winkel bogenförmig nach den Randnerven hin. In der Blattspitze war der Typus vorherrschend, daß immer zwei von demselben Punkte ausgehende Sekundärnerven spitzwinklig nach dem Rande zu verliefen.

Die Epidermis setzt sich beiderseits aus in der Flächenansicht axialgestreckten, rechteckigen Zellen von sehr geringem Durchmesser und Spaltöffnungen zusammen. Sie trägt außerdem sehr zahlreiche Oeldrüsen vom Bau des Kompositentypus. — Es lagen mir zwei Proben vor; die eine entstammte der Sammlung des Schweizer Herbariums: Flora Galliae et Germaniae exsiccata 669 Artem. marit L. Sp. 1186 D 277, γ salina, Wild, K. Syn. 569; die andere war entnommen dem Flückiger-Herbar., gesammelt im Sommer 1884 durch L. W. Knapp bei Tschimkent, Provinz Taschkent, Turkestan (siehe Archiv der Pharmacie 221 (1883) 598). Bei letzterer fehlten die Haare am Rande, die Behaarung war auf der Blattfläche schwächer als bei der ersteren.

Der Querschnitt verschafft uns einen richtigen Einblick in die Eigentümlichkeiten des Baues. Im Hauptnerv ist der zentral gelegene Holzkörper nur sehr swach entwiskelt, um so stärker aber ist der Siebteil ausgebildet, welcher fast das ganze Hauptgefäßbündel erfüllt. Eingebettet liegt dasselbe in ein großzelliges, parenchymatisches Grundgewebe, welches in einem nur schmalen Strange nach dem Blattrande verläuft. Beiderseitig wird es von einem Palissadenparenchym begrenzt, welches auf der Oberseite dreireihig, auf der Unterseite zweireihig auftritt.

Dasselbe zieht sich nach dem geraden Blattrande hin, erscheint auch hier über den kleinen, zarten Bündeln an der Rand-

krümmung dreireihig. Auf der Ober- und Unterseite sitzen dort, wo die Mittelrippe in den Blattrand übergeht, in Vertiefungen Oeldrüsen, ebenso finden sich Spaltöffnungen oben wie unten. Ueber dem Hauptnerv ist die Culticula der Epidermis der Blattunterseite stärker gefaltet, wie auf der Oberseite. Die Cuticularfaltungen treten auch am Blattrande auf.

Indem ich die gewonnenen Einzel-Ergebnisse der Beobachtungen zusammenfasse, ist zunächst darauf hinzuweisen, dafs bei der Gattung *Mentha* der Bau der Blattzähne und der Verlauf der Nerven in ihnen in Verbindung mit dem anatomischen Bau des Blattrandes, — bei der Gattung *Artemisia* der Bau und Nervenverlauf der Blattspitze ein durchgreifendes Unterscheidungsmerkmal bietet, um die nahe verwandten Arten von einander zu unterscheiden.

3. Malva.

Anders verhält es sich mit der Gattung *Malva*. Das für die Diagnose wichtige Hilfsmittel ist hier weniger brauchbar, da die Zähne selbst ziemlich übereinstimmend gestaltet sind. Sowohl bei *Malva sylv.* L. als auch bei *Malva vulg.* Fries (*M. neglecta* Wallr., *M. rotundifol.* L.) war der Bau der Blattzähne und deren Nervennetz fast gleich.

Malva sylvestris L.

Die Blätter sind langgestielt, bis 10 cm breit, nierenförmig rundlich, beiderseits dicht behaart, bis fast zur Mitte in 5—7 Lappen geteilt. Die Lappen sind verhältnismäfsig kurz, laufen ziemlich spitz zu und sind ungleich gekerbt.

Die Blattzähne sind sehr grofs, stumpf abgerundet. Ein kräftiger Hauptnerv tritt vertikal gerichtet in den Zahn ein und endet meist in zwei bis drei einzelne, pinselartige kurze Nerven. Unterhalb des Vereinigungspunktes dieser Bündelnerven setzen sich die beiderseitigen Randnerven an und bilden mit der fast regelmäfsig zu beiden Seiten des Hauptnervs vom gleichen Punkte unter einem Winkel von 80° in geringer Entfernung vom pinselartigen Nervenende ausgehenden Sekundärnerven je ein kleines gewölbtes Dreieck. Das Nervennetz im Zahne ist ein ziemlich verzweigtes. Die Se-

kundärnerven gehen nahezu rechtwinklig vom Hauptnerven ab, bilden mit den Randnerven beiderseitig Vierecke. Längs der Randnerven beobbachtet man noch je einen zweiten Randnerv oder es er heben sich auf ihnen blind endigende Nervenäste.

Malva vulg. Fries (*M. neglecta* Wallr. est. *rotundifolia*).

Die Blätter dieser Art haben einen rundlich-herzförmigen Umrifs, sind langgestielt, bis 8 cm breit, undeutlich 5—7lappig, die Lappen sind stumpfer, deren Rand ungleich gekerbt, beiderseits nicht sehr dicht behaart.

Die stumpf abgerundeten Kerbzähne sind im Verhältnis zu den vorigen erheblich breiter, demgemäfs gestaltet sich auch die Nervatur zu einer komplizierteren, derjenigen von *M. sylvestris* aber nahezu gleichkommenden. Die bei *Malv. sylvestris* in der Spitze ausgebildeten, sich an den Hauptnerv anlegenden kleinen Dreiecke treten hier nur selten und weniger regelmäfsig ausgebildet hervor, im übrigen ist das Verzweigungssystem der Nerven dasselbe. — Im Anschlufs an die grofse Uebereinstimmung der äufseren Gestalt der Blätter, der angeführten *Malva*arten, ihrer Blattzähne und deren Nervatur sei bemerkt, dafs auch das anatomische Verhalten bei allen ein sehr gleichartiges ist, und sie nicht durch sichere Merkmale von einander zu trennen sind.

Beiderseits besitzen die Malvenblätter wellig buchtige Oberhautzellen, zwischen welchen Spaltöffnungen vorkommen.

Am Rande und auf der Blattfläche finden sich mehr oder weniger reichlich einzellige, spitze, dickwandige, etwas gekrümmte, einfache, grofse Haare mit kolbig verdickter Basis oder 2—6 strahlige Sternhaare. Aufserdem sind noch ungestielte oder sehr kurzgestielte, durch Längs- und Querwände geteilte Köpfchenhaare auf beiden Blattflächen zahlreich, besonders über den Nerven anzutreffen. Den Querschnitt von *M. sylv.* und *vulg.* charakterisiert eine im oberen Blattgewebe befindliche Palissadenschicht; das Schwammparenchym im untern Blattgewebe besteht aus 3—4 langgestreckten und mit kurzen Seitenästen versehenen Zellreihen. Im Mesophyll liegen vereinzelt Oxalatdrusen; dieselben treten zahlreicher in der nächsten Umgebung der Gefäfsbündel, sowie in denselben selbst auf. Im Querschnitt durch einen der Hauptnerven verläuft ein kollaterales Gefäfsbündel von kreisartiger Gestalt, in welchem eine Kambium-

zone sichtbar ist. Die Gefäfse sind in radialen Reihen angeordnet. — Ein grofszelliges Grundparenchym umgiebt auf der untern Seite das Gefäfsbündel, dann folgt ein kräftiger Kollenchymbeleg, welcher bis an die Epidermis grenzt. Oberhalb zeigt der Hauptnerv eine aus Kollenchym bestehende hervorspringende Leiste.

Die mir zur Verfügung gestandenen Exemplare waren: Malv. sylv. L. ex herb. Brunner (Lago di Como, Aug. 1821), Malv. sylv. L. ex herb. Tschirch (Berlin, Juni 1879), Malv. sylv. L. ex herb. Flückiger, Malv. vulgaris Fries (ex herb Schärer) u. and.

Althaea officinalis L.

Die Blätter sind gestielt, von herzförmigem oder eiförmig-länglichem Umrifs, bis 8 cm lang, 3—6 cm breit, derb, 3—5 lappig mit hervorgezogenen, spitzen Endlappen, durch die dicht stehenden, grofsen Sternhaare auf beiden Seiten sammetartig filzig, der Rand ist grob und ungleich gekerbt.

Wegen der starken Behaarung war zur Beobachtung der Nerven die Entfernung der Haare durch Abschaben mittelst eines Skalpells nach vorherigem Erweichen in heifsem Wasser notwendig. Schon durch ihre äufsere Form machen die Blattzähne von *Althaea officinalis* eine Unterscheidung von *Malv. sylvestris* und *vulg.* möglich. Während dort die Kerbzähne grofs, breit, stumpf abgerundet waren, sind sie hier verhältnismäfsig klein, dreieckig; auf relativ kleine Zähne folgen schlanke, weit hervortretende von länglich-herzförmigem Bau. Ebenso macht sich in der Nervatur eine Abweichung bemerkbar. Ein kräftiger Nerv tritt von unten her in den Zahn, verzweigt sich pinselartig. Von dessen Spitze gehen zwei Randnerven ab, die mit dem unten weniger spitz- (bis recht-) winklig sich an den Hauptnerv ansetzenden Sekundärnerven je ein Dreieck bilden. Längs der Randnerven zeigt sich noch je ein zweiter, sehr schwach ausgebildeter Nerv.

In anatomischer Beziehung lassen sich nur sehr geringe Unterschiede hervorheben. Die Seitenwände der Epidermiszellen sind weniger wellig, auf der Oberseite sind sie nur sehr wenig buchtig. Die einzelligen Haare sind gröfser und dichter gebüschelt, 5—8 armige Sternhaare sind sehr zahlreich vorhanden. Der Querschnitt zeigt, dafs unter der Epidermis oberseits Palissaden liegen, die nicht selten

durch Horizontalwände geteilt sind, so dafs dann das Gewebe stellenweise zweireihig auftritt. — Der Hauptnerv ist ebenso wie bei *Malv. sylv.* und *vulgaris* gebaut.

Vergleiche wurden angestellt bei: Althaea off. L., Flora Atlantica exsiccata, Althaea offic. ex herb. Tschirch, Althaea offic. Guimauve u. and.

Althaea rosea.

Die Blätter sind langgestielt, rundlich herzförmig, schwach 5 oder 7 lappig, runzlig, rauhhaarig, am Rande gekerbt.

Die Blattzähne sind kleiner, niemals so weit hinausgezogen wie die von *Althaea offic.*, stimmen aber im allgemeinen im Bau und in der Nervatur mit ihnen überein.

Auch teilt *Althaea rosea* ihre anatomischen Eigenschaften mit der vorgenannten Art. Die kleinen Unterschiede mögen hier nur hervorgehoben werden. Kurzgestielte Drüsenhaare sind sehr zahlreich auf beiden Blattflächen vorhanden; meist bildet die 3—4 armigkeit der Nervenhaare die Regel, seltener finden sich 5—6 armige. Drusen erfüllen reichlich das Mesophyll und die Gefäfsbündel. Stomata fehlen auf der Oberseite, unterseits sind deren nur wenige zu finden. Das Palissadengewebe ist 2—3 reihig.

II Bau der Blattzähne und der Blattspitze von Blättern aus verschiedenen Gattungen.

1) Folia Digitalis und ihre Verwechslungen.

Während es, wie aus dem vorigen Kapitel ersichtlich, bisweilen einige Schwierigkeiten bereitete, in dem Nervenverlauf von Blättern nahe verwandter Arten Unterschiede zu treffen, treten dieselben überall dort, wo es sich um nur äufserlich ähnliche Blätter verschiedener Gattungen handelte, in eklatanterer Weise hervor. So lassen sich z. B. die Verwechselungen und Verfälschungen der Fol. Digitalis, der Fol. Conii und der Theeblätter schon allein durch den Bau der Zähne und ihre Nervatur leicht erkennen.

Digitalis purpurea L.

Die Blätter von *Digitalis purp.* sind länglich eiförmig, stumpf zugespitzt, werden 30—40 cm lang, 15 cm breit, sind in den langen, kantigen, geflügelten Blattstiel verschmälert, die kleineren sind meist ungestielt und endigen in eine scharfe Spitze. Alle sind sie gekerbt.

Die Blattzähne sind sehr charakteristisch und dadurch ausgezeichnet, dafs sie ungleich grofs sind. Enorm grofse, weit hervortretende, wechseln mit sehr kleinen ab. Sie tragen ein knorpliges, zapfenartig ausgebildetes, helles Spitzchen, das besonders bei älteren Blättern gut ausgebildet ist. Die Kerbzähne sind breit und sanft gewölbt. (Fig. 16.) Ein pinselförmig sich verbreitender Nerv tritt von unten her in den Zahn, an dessen Spitze sich beiderseitig zwei Randnerven ansetzen, die in wellig verlaufenden Bögen mit den vom Zahnnerv in einem rechten bis stumpfen Winkel abgehenden Seitennerven bald je ein Dreieck bald je ein Viereck bilden. Auf der Oberseite eines jeden Blattzahnes befindet sich eine grofse Wasserspalte.

Sehr charakteristisch erweist sich die Nervatur des Blattes. Von dem unterseits stark hervortretenden Hauptnerv gehen unter einem spitzen Winkel Sekundärnerven ab, welche Schlingen bilden und zwischen denen tertiäre und acaternäre Nerven ein erhabenes Netzwerk erzeugen.

Eine ziemlich dichte Behaarung macht sich auf allen Teilen des Blattes bemerkbar, auf der Unterseite, die dadurch graugrün erscheint, ist sie meist dichter, als auf der dunkelgrünen Oberseite. Die Haare sind gewöhnlich drei- bis vierzellig, im Maximum sechszellig, dünnwandig, obliteriert, gerade oder stark gekrümmt, stets in eine stumpfe Spitze endigend, mit kleinen Cuticularwärzchen dichter an der Spitze besetzt, als wie an der Basis; seltener finden sich 1 bis 2 zellige Gliederhaare. Ferner treten in ziemlicher Verbreitung kopfige Drüsenhaare entweder mit 2—3 gliedrigem Stiel und einzelligem Köpfchen, oder einzelligem Stiel und zweizelligem Köpfchen auf. Reichlich und fast ausschliefslich sitzen sie über den Nerven an der Blattoberseite.

Die obere Epidermis setzt sich aus polygonalen Tafelzellen, die untere aus stark buchtigen Zellen zusammen. Spaltöffnungen finden sich auf der oberen Seite nur spärlich, nach dem Rande und

der Blattspitze hin treten sie etwas zahlreicher auf, die untere besitzt deren sehr viele an allen Teilen.

Der Blattrand ist durch das Fehlen der Gefäßbündel charakterisiert. Das Randbündel liegt ziemlich weit von der Randkrümmung ab. Der Blatttrand ist stark behaart (mit langen und kurzen Gliederhaaren sowie mit Drüsenhaaren), die Cuticula nur hier schwach gefaltet, nicht an der Lamina. Im Mesophyll liegt auf der Oberseite eine Schicht kurzer Palissadenzellen unterseits eine verhältnismäßig dicke, mehrreihige Lage eines dichten, lückigen Schwammparenchyms.*) Die obere Epidermis erscheint schwach gewellt.

Am Mittelnerv ist die obere Blattfläche an der Stelle, wo der Nerv verläuft, schwach vertieft, unten springt der Nerv als starke Leiste hervor. In ihm verläuft ein starkes Gefäßbündel von bogenförmiger Gestalt, gebildet aus radial angeordneten Gefäßreihen, die an Raum den mit wenig Plasma erfüllten Siebteil überragen, welcher nur einen schmalen Streifen bildet. Das Gefäßbündel ist eingebettet in ein chlorophyllfreies, nach der oberen und unteren Seite hin kleinzelliges, weiterhin größerzellig werdendes Parenchymgewebe, welches sich bis zur Epidermis erstreckt. Nur an der Oberseite des Nerven erscheint dasselbe etwas collenchymatisch verdickt. Zuweilen verläuft im Mittelnerv an Stellen, wo die Seitennerven ansetzen, ein zweites Bündel. Die Epidermiszellen der Unterseite sind über dem Hauptnerven sehr klein, ihre Cuticula ist fein gefaltet. — Unterseits ist der Mittelnerv stark besetzt mit mehrzelligen Gliederhaaren und Drüsenköpfchen. Mangel jeder Art von Krystallen und sclerenchymatischen Elementen unterscheidet vor allem die Digitalisblätter von andern narkotischen Kräutern.

Zum Vergleich wurden herangezogen: Digitalis purp. ex herb. Flückiger (prope Heidelberg), Digitalis purp. ex herb. Tschirch. u. and.

Durch gleichartiges Aussehen können zu Verwechselungen und Verfälschungen Anlaſs geben die Blätter von:

Digitalis grandifl. L.,
„ *ambigua Murr,*
„ *lutea* L.,
Salvia Sclarea L.,

*) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie Fig. 373, S. 324.

Verbascum nigr. L.,
„ *phlomoides* L.,
„ *Lychnitis* L.,
„ *Thapsus* L.,
„ *Thapsiforme* Schrader,
Conyza squarrosa L.,
Symphytum officinale L.,
Teucrium Scorodonia L.,
Fol. Matico.

Digitalis grandiflora L.

Die Blätter sind länglich oder länglich lanzettlich, die unteren spitz in den Blattstiel verschmälert, die oberen zugespitzt, am Grunde abgerundet und halb stengelumfassend, am Rande feinzähnig gesägt.

Die Blattzähne sind als relativ kleine, vorgestülpte Kegel entwickelt, in die schräg von unten her ein pinselförmig verbreitertes Nervenende eintritt. (Fig. 17.) An der Spitze liegt eine Wasserspalte.

Unterscheidende Merkmale sind ferner in der von Dig. purp. abweichenden Art der Behaarung zu suchen.

Schon die makroskopische Betrachtung läßt die minimale Behaarung des Blattes erkennen. Während bei Dig. purp. die ganze Blattfläche dicht behaart ist, beschränkt sich hier die Trichombildung hauptsächlich auf den Blattrand und die Nerven. Auf der Oberseite weisen die Seitennerven, wenn auch nur schwache, so doch dichtere Behaarung auf, als wie der Hauptnerv, auf der Unterseite hingegen ist die Behaarung des Haupt- und der Seitennerven ganz erheblich stark.

Am Rande treten die längsten Haare auf, sie werden oft bis zehngliederig, sind dünnwandig, schwach umgebogen, dicht mit Cutikularwärzchen besetzt. Nicht selten gewinnen sie ein charakteristisches Aussehen durch eigentümliche Bildungen, indem abwechselnd einige Glieder der Haare fadenartig zusammenschrumpfen, während die andern ihre ursprüngliche, cylindrische, tonnenförmige Form beibehalten. Auf der sonst kahlen Blattfläche und den Nerven finden sich außerdem noch kurzgestielte Drüsenhaare mit ein- oder zweizelligem Köpfchen vereinzelt.

Die Epidermis der Blattoberseite besteht aus Zellen mit fast geraden oder mehr oder weniger stark wellig verbogenen Seitenwänden. Stomata sind nur wenige vorhanden. Die Zellen der unteren Epidermis haben stark wellig verbogene Seitenwände, Spaltöffnungen sind zahlreich.

Den Querschnitt charakterisiert eine Schicht kurzer Palissadenzellen und ein lockeres Schwammparenchym. Das kleine, zarte Gefäſsbündel des Blattrandes wechselt in seiner Lage, bald liegt es weit von der Randkrümmung entfernt, bald in derselben. Die Epidermis der Blattoberseite verläuft stark wellig und ist fein gezähnt. —

Das Hauptgefäſsbündel nimmt entweder eine spitze dreieckige Form an oder ist schwach gebogen und liegt wie bei Digit. purp. einem weitlumigen, dünnwandigen Grundparenchym eingebettet. Mitunter treten zwei Bündel auf. Der Gefäſsteil wird vom Phloem durch einen mehrreihigen gelben Cambiumstreifen deutlich abgegrenzt. Oberhalb des Xylems erscheint das kleinzellige Gewebe schwach collenchymatisch verdickt. Die obere Blattfläche ist entweder schwach konvex oder zeigt eine mehr oder minder starke Vertiefung.

Digit. grandifl. wächst auf steinigen Bergabhängen im südlichen uud mittleren Europa.

Es standen mir mehrere Exemplare zur Verfügung: Digit. grandifl. ex herb. Flückiger, Digit. grandifl. in Alpium vallibus etiam circa Bernam, Digit. grandifl. prope Thun u. and.

Digitalis ambigua Murr.

Die Blätter sind mehr lanzettlich, zugespitzt, schmal kurzgestielt oder sitzend, weniger runzlig.

Die Blattzähne sind ebenfalls relativ klein, weichen aber im Bau von Dig. grandiflora ab; äuſserst schwach entwickelte Zähne wechseln mit deutlicher hervortretenden, dreieckigen ab. (Fig. 18.) Das unterscheidende Merkmal liegt in der Gabelung, die der schräg von unten her eintretende Zahnnerv im Zahne beständig erleidet. In der Zahnspitze traten 2—3 Wasserspalten auf.

Die Behaarung ist schwach ausgebildet. Auf der Oberseite erscheint das Blatt fast kahl, auf den Nerven findet man ganz ver-

einzelt stehende Haare, ebenso am Rande einige. Auf der Unterseite hingegen ist die Behaarung speziell auf dem Hauptnerven und den Seitennerven etwas stärker wie am Rande. Die Form der eigentümlich ausgebildeten Haare ist dieselbe, gewöhnlich sind sie kürzer, werden im höchsten Falle 6—7 zellig. Drüsenhaare sind nur spärlich. Im übrigen gleicht *D. ambigua* in den meisten anatomischen Beziehungen der vorher beschriebenen Art.

Einen kleinen Unterschied läſst das Hauptgefäſsbündel in seiner Gestalt erkennen, es ist halbkreisförmig, an der oberen Blattfläche eben.

Vergleiche wurden angestellt bei: Digit. ambig. ex herb. Brunner (Hasli im Grund); Digit. ambig. ex herb. Brunner (in Silesia) Dig. ambig. ex herb. Brunner, (Harz); Digit. ambig. ex herb. Brunner u. and.

Digitalis lutea L.

Die Blätter sind sehr klein, lanzettlich, kurzgestielt, am Rande gezähnt.

Der im Zahn sich pinselartig verbreiternde Nerv bildet zwar auch eine starke Gabelung, tritt aber nicht immer so deutlich und beständig hervor, wie dies bei *Dig. ambig.* der Fall war. In der Zahnspitze liegen auf der Oberseite gewöhnlich zwei Wasserspalten.

Sie ist leicht zu unterscheiden von den vorher genannten Arten durch den fast gänzlichen Mangel der Behaarung ober- wie unterseits. Ganz vereinzelt findet sich hier und da ein mittellanges oder ein 1—2zelliges Köpfchenhaar.

Im übrigen vereinigt sie dieselben anatomischen Eigenschaften der vorigen Arten. Stomata fehlen auf der Oberseite.

Im Querschnitt zeigt die Epidermis beiderseits eine wellige Struktur, welche Eigentümlichkeit auf der Oberseite und nach dem Blattrande hin stärker hervortritt als wie auf der Unterseite.

Auch das Hauptgefäſsbündel weist ein charakteristisches Merkmal auf. Dasselbe ist von halbkreisförmiger Gestalt und wird unterhalb von einer sich deutlich vom parenchymatischen Grundgewebe abhebenden starken Stärkescheide umgeben. Auf der Unterseite der Mittelrippe zeigen sich vereinzelt Drüsenhaare.

Es standen mehrere Exemplare zur Verfügung: *Digit. lutea* ex herb. Flückiger e. Emmenthal; *Digit. lutea* ex herb. Brunner; *Digit. lutea* ex herb. Brunner in Juraſso prope Rochefort; *Digit. lutea* ex herb. Brunner, Salom. Aug. 1819 u. and.

Salvia Sclarea L.

Die Blätter sind herzeiförmig oder herzlänglich, zugespitzt, runzlig, die unteren langgestielt, die oberen kurzgestielt, unterhalb der Blattbasis ist der Stengel abgeflacht, am Rande gekerbt.

Die Kerbzähne haben groſse Aehnlichkeit mit denen von *Digit. purp.*, jedoch bei genauer Betrachtung lassen sich Unterschiede immerhin feststellen. Während bei *Digit. purp.* die Nerven besonders stark in den Zähnen hervortreten, ist dies bei *Salvia Sclarea* weniger der Fall. Die breiten, groſsen Blattzähne lassen ferner nicht das abgeschnürte, knorplige Spitzchen so deutlich hervortreten. Vom pinselartig sich im Zahn verbreiternden Bündelende gehen bogige Randnerven ab und bilden mit den an den Zahnnerv sich fast im rechten Winkel ansetzenden Seitennerven je ein gewölbtes Dreieck. (Fig. 19.)

Auch sind es wiederum die Trichombildungen, welche charakteristische Merkmale bieten. Die Haare sind im Gegensatz zu *Digit. purp.* scharf zugespitzt mit derben Wandungen, auch zuweilen gekrümmt, ihre Oberfläche ist mit Cuticularwärzchen dicht besetzt, die aber auf der stark verbreiterten Fuſszelle schwächer auftreten, welche zwischen zwei Epidermiszellen wie hineingeschoben erscheint. — Meist sind dieselben 2—4gliedrig, sowohl am Rande, wie auf der Blattfläche, seltener 5—6zellig. Selten bemerkt man die aus dünnen, fadenförmigen und dicken cylindrischen Gliedern zusammengesetzten Haare, die fast nur am Rande auftreten. Auſserdem sind groſse, kurzgestielte Oeldrüsen vom Bau des Labiatentypus auf beiden Blattflächen zahlreich, kleine Drüsenhaare mit ein- und zweizelligen Köpfchen bedecken in ziemlicher Menge beide Seiten, namentlich die Nerven, und kurze, 1—2zellige Borsten sind nicht selten.

Die Epidermis ist auf der Oberseite aus polygonalen, unregelmäſsigen Zellen, die über den Nerven gestreckt sind, auf der Unterseite aus wellig polygonalen zusammengefügt, zwischen welchen beiderseits, unten jedoch zahlreicher, Spaltöffnungen liegen.

Der Querschnitt zeigt uns eine einreihige Palissadenschicht und ein aus zwei Zelllagen zusammengesetztes, durchlüftetes Schwammparenchym, dessen Elemente sich dadurch auszeichnen, daſs sie langgestreckt und mit kurzen Seitenästen versehen sind.

Im Blattrand ist ein Gefäſsbündel vorhanden, die Epidermis hier dickwandiger als an andern Stellen.

Das Hauptgefäſsbündel zeigt gegenüber dem von *Digit. purp.* ein abweichendes Verhalten. Dasselbe liegt mehr nach unten als zur Mitte zu und wird rings von einer Parenchymscheide umgeben. Oberhalb wird es von einem unter der Epidermis befindlichen zweireihigen Collenchymbeleg begrenzt, ebenso unterhalb von einem kräftigen Collenchymstrang geschützt. Zu beiden Seiten des Hauptnerven verlaufen kleinere Gefäſsbündel mit Collenchymbelegen.

Vorstehende Resultate vermittelten die Exemplare: *Salv. Sclarea* L. ex herb. Flückiger, in Württemberg gepflanzt. Salv. Sclarea L. Société helvétique. Koch Syn Ed. III p. 480. Lieux incultes à Sion (Valais). Alt. 520. m. Salv. Sclarea hort. Götting. Julio 1818 ex herb. Brunner.

Verbascum nigr. L.

Die untern Blätter des Stengels sind länglich eirund, am Grunde herzförmig, langgestielt, die oberen eirund-länglich, kürzer gestielt bis fast sitzend, oberseits dunkelgrün, unterseits mit mehr gelblichem Filze, mit stark hervorgezogener Spitze, dicklich steif.

Die Randzähne zeigen im Gegensatz zu denen von *Digit. purp.* einen ganz abweichenden Bau (Fig. 20), sind breit, stumpf abgerundet Ein starker Nerv tritt von unten her in den Zahn, an welchen sich bogenförmig zwei kräftige Randnerven ansetzen, während längs derselben dann noch je ein zweiter deutlich ausgesprochener Randnerv verläuft, der bei *Digit. purp.* nur selten oder schwach angedeutet ist.

Zieht man auch hier wiederum die Behaarung in Betracht, so ist eine Verwechselung durch das Vorkommen der den *Verbascum*-blättern eigenen Sternhaare ausgeschlossen, welche das sofortige Erkennen derselben ermöglichen. Alle übrigen zur Verfälschung dienenden Blätter weisen eine derartige Behaarung nicht auf. Die Sternhaare zeigen eine mehrfache Verzweigung. Auf geradem, ein- bis dreifach geteiltem, unten verbreitertem Fuſs, breiten sie sich von

einer Ansatzstelle quirlartig aus. Es können sich diese Quirle 4—5mal wiederholen. Die Zahl der Sternarme beläuft sich auf 2—8. Auf beiden Blattflächen, deren obere schwächer behaart ist, als die untere, sind die Haare 2—3 armig, einfach, selten zweifach quirlig, während auf den Nerven eine Mehrarmigkeit vorherrscht und demgemäfs auch mehrere quirlartige Ansatzstellen zu beobachten sind. — Aufserdem macht sich noch eine zweite Form von Haarbildungen bemerkbar. — Von Drüsenhaaren treten kurzgestielte mit rundem ein- oder zweizelligen Köpfchen und langgestielte mit einem abgeflachten Köpfchen auf, die sich vornehmlich auf den Nerven vorfinden.

Die Oberhaut des Blattes besitzt oberseits wellige polygonale, unterseits wellig polygonale bis buchtig begrenzte Epidermiszellen und beiderseits Spaltöffnungen, die unten sehr zahlreich und gleichmäfsig verteilt sind. Die Zellen über den Nerven sind gestreckt.

Im Querschnitt liegen unter der oberen Epidermis zwei bis drei Reihen Palissadenzellen und nach unten ein reich durchlüftetes Merenchym.

Im Mediannerv zeigen die Epidermiszellen der oberen schwach concaven Blattfläche nach unten zu starke Verdickung, ihnen schliefst sich eine zweite Schicht gleich grofser Zellen an; dieses subepidermale Gewebe hebt sich scharf von dem darunter befindlichen, ziemlich grofszelligen Nervenparenchym ab. In letzterem liegt ein nach ähnlichem Typus wie bei *Dig. purp.* gebautes, bogenförmiges Gefäfsbündel. Zu beiden Seiten desselben liegen zumeist kleinere Gefäfsbündel. Mit der unteren Epidermis verbindet ein subepidermaler Collenchympanzer das den Gefäfsstrang umgebende Parenchym.

Es lagen mir zwei Proben vor: Verb. nigr. L. ex herb. Guthnick, mit sehr schwacher Behaarung, oberseits kahl, unterseits etwas dichter. Verb. nigr. L. ex herb. Brunner.

Verbascum phlomoides L.

Die Blätter sind beiderseits dicht gelblich filzig, spitz bis zugespitzt, länglich oval oder elliptisch, die unteren sind in den Blattstiel verschmälert, die oberen sitzend, am Rande gekerbt.

Bei den verschiedenen mir zur Verfügung stehenden Exemplaren zeigten die Blattzähne derselben einen gänzlich von einander ab-

weichenden Bau. Die Blätter von Verb. phlomoides L. Spec. I p. 255. M. et K. Deutsch. Fl. II p. 207 p. 682. erscheinen bei makroskopischer Betrachtung ganzrandig. Die stark filzige Behaarung liefs nur spärlich die Blattzähne erkennen. Zur Beobachtung der Nerven mufsten die Haare mittelst eines Scalpells entfernt werden, nachdem sie zuvor mit Wasser längere Zeit gekocht worden waren.

Es zeigte sich, dafs die Zähne nur schwach angedeutet waren. (Fig. 21). Ein zarter, äufserer Nerv zieht sich längs des stark behaarten Randes hin und anastomosiert mit dem zu ihm parallel verlaufenden, inneren Randnerven.

Ein anderes Bild geben die Blattzähne von *Verb. phlomoides* L. *condensatum Schrader* ex herb. Guthnick. Dieselben sind sehr grofs, stumpf abgerundet, ein kräftiger Nerv tritt von unten her in den Zahn, an dessen Spitze sich zwei schlanke Randnerven in mäfsiger Entfernung vom Zahnnerv anlegen, die mit dem fast rechtwinklig vom letzteren abgehenden Seitennerven je ein Dreieck bilden. Eine dritte Verschiedenheit machte sich geltend bei *Verb. phlomoides* L. Schrader (Pfalz). Diese neigte eher zu *Dig. purp.* hin. Das knorplige Spitzchen trat nur selten deutlich hervor, war nur schwach angedeutet; was Form und Nervatur der Zähne anbelangt, ist das Verhalten auch ein von *Digital.* abweichendes; dieselben sind kleiner, breiter, der Randnerv macht sich deutlich bemerkbar.

In anatomischen Beziehungen gleicht sie fast der vorher beschriebenen, nur in der Behaarung und auch im Querschnitt läfst sich ein kleiner Unterschied nachweisen. Während auf der Blattfläche von *Verb. nigr.* die 2—3 Armigkeit der Sternhaare vorherrscht, macht sich hier ein vermehrtes Auftreten der Arme geltend, die 5 bis 9 Armigkeit bildet die Regel. Aufserdem wiederholen sich auf dreifach geteiltem Fufs die Quirlansätze gewöhnlich 2—3 mal. Der Hauptnerv ist auf der Unterseite stärker behaart als auf der Oberseite, desgleichen die unterseits kräftig hervortretenden Seitennerven, die übrige Blattfläche sonst gleichmäfsig. Auch Drüsenhaare waren zahlreich.

Der Querschnitt weist ein 3—4 reihiges Palissadenparenchym und ein mehrreihiges, aus enganeinanderschliefsenden Zellen bestehendes Merenchym auf. Ein weiteres Charakteristikum bietet uns die Gestalt des Hauptgefäfsbündels. Dasselbe hat eine nierenförmige

Gestalt und wird von Strahlen des Holzparenchyms durchsetzt, so daſs das Hauptgefäſsbündel in mehrere Einzel-Bündel geteilt erscheint. Unter der oberen, vertieften Blattfläche ist die subepidermale Zellschicht mehrreihig, weniger regelmäſsig ausgebildet und hebt sich nicht so scharf ab wie bei *Verb. nigrum.*

Verbascum Lychnitis L.

Die Blätter sind elliptisch - länglich bis eiförmig - lanzettlich, sehr dünn, die unteren in den Blattstiel verschmälert, die übrigen kürzer gestielt, die oberen meist sitzend.

Groſse, mächtig hervortretende Blattzähne wechseln mit kleinen ab, sind stumpf abgerundet und zeigen an der Spitze eine schwachwellige Vertiefung (Fig. 22). An die Spitze des von unten her in den Zahn eintretenden Hauptnerven setzen sich stark bogig bis halbkreisförmig zwei Randnerven an und bilden mit den vom Zahnnerv seitlich abgehenden Sekundärnerven gewölbte Vierecke.

Diese Beobachtungen waren gemacht aus den Exemplaren von Verb. lychnitis ex herb. Brunner, prope Pragam; Verb. lychnitis ex herb. Brunner, Bois de Boulogne, Verb. lychnitis ex herb. Guthnick, prope Bern; Verb. lychnitis circa Bernam.

Die Behaarung war bei allen eine gleichmäſsige, aber erheblich schwächer wie bei *V. phlomoides,* die Haarformen die gleichen. Besonders die Oberseite war ziemlich kahl, ebenso der Rand sehr schwach behaart, die Unterseite erheblich stärker, grauweiſs filzig; sonst kommt *Verb. Lychnitis* im anatomischen Verhalten der vorherbeschriebenen Art gleich.

Das Hauptgefäſsbündel weist noch ein Charakteristicum auf. Dasselbe hat ähnlichen Bau wie das von *Verb. phlomoid.,* ist aber nicht von Parenchymstrahlen durchsetzt, wohl aber läſst es eine mehrreihige Cambiumzone erkennen.

Verbascum Thapsus L.

(V. Schraderi G. Meyer.)

Die Blätter haben eine länglich bis lanzettlich-längliche Gestalt, besonders die unteren, sind in den Blattstiel verschmälert, stumpf, die mittleren und oberen sind lanzettlich oder eirund-lanzettlich, etwas spitz.

Die beiderseits dicht gelblich-filzige Behaarung, die besonders den Hauptnerv und die hervortretenden Seitennerven stark bedeckt, macht auch hier zur Erkennung der Blattzähne bezüglich deren Nervatur die Entfernung der Haare notwendig.

Am Rande waren die Kerbzähne meistens nur schwach angedeutet, breit und wenig hervortretend. Bei allen machte sich der Typus geltend, daſs die an die Spitze des Zahnnervs ansetzenden Randnerven einen flachen bis schwach bogigen Verlauf nahmen. (Fig. 23).

Im übrigen weist sie dieselben anatomischen Eigenschaften wie die vorherbeschriebenen Arten auf.

Im Querschnitt ist die äuſsere Gestaltung der Mittelrippen dieselbe wie bei *V. phlomoides;* das Hauptgefäſsbündel aber zeigt denselben Bau wie das von *Verb. nigr.*

Zwei Exemplare standen zur Verfügung: Verb. Thapsus ex herb. Flückiger; Verb. Thapsus L. Hall n. 581 ad vias Vallesiae inferioris.

Verbascum thapsiforme (Schrader).

Die Blätter sind der vorigen Art sehr ähnlich, doch leicht von ihnen durch ihre Gestalt und die Kerbzähne zu unterscheiden. Sie sind breiter, länglich-elliptisch, spitz bis zugespitzt, auf beiden Seiten filzig mit den gleichen Haarformen, tiefer gekerbt. Die Behaarung aber trat nicht in so erheblichem Maſse auf, wie bei *V. phlomoides,* immerhin bedurfte es der Beseitigung der Haare zur Erkennung der Nerven. Während bei allen bisher beobachteten *Verbascum*arten die Zähne eng aneinander gereiht waren, treten sie hier in weiten Abständen von einander auf (Fig. 24). Durch das kräftigere Hervortreten der Zähne weicht auch die Nervatur etwas ab. Die Randnerven gehen von dem pinselförmig verbreiterten Nervenrande in spitzerem Winkel ab. Sie teilt sonst ihre anatomischen Eigenschaften mit den anderen *Verbascum*arten.

Im Querschnitt des Primärnerven liegt ein hufeisenförmig gebogenes Gefäſsbündel; die obere Blattfläche ist schwach konkav.

Stellt man einen Vergleich hinsichtlich der Gestaltung des Querschnittes der Hauptgefäſsbündel der beschriebenen *Verbascum*arten an, so ist nicht zu verkennen, daſs in der Reihenfolge *Verb. nigr. — thapsus — thapsiforme — Lychnitis — phlomoides* ein all-

mählicher Uebergang von der halbkreisförmigen zur nierenförmigen Gestalt stattfindet.

Conyza squarrosa L.
(Inula Conyza DC.)

Die Blätter sind elliptisch oder eilanzettlich, stumpf abgerundet, mit einem kleinen, aufgesetzten knorpligen Spitzchen, die unteren verschmälern sich in den Blattstiel, sind grofs, 15—25 cm. lang, die oberen kleiner, schmäler, sitzend. Sie erscheinen bei makroskopischer Betrachtung fast ganzrandig und lassen ihre relativ kleinen Zähne nur schwach hervortreten. Die letzeren weichen in ihrem Bau ganz von *Digit. purp.* ab, zeigen aber grofse Aehnlichkeit mit *Digit. lutea.* In den kleinen Zahn (Fig. 25) tritt schräg von unten her ein starker, pinselartig sich verbreitender Nerv ein, von den zwei Randnerven bogig abgehen.

Ferner bieten uns die Trichombildungen in ihrer eigentümlichen Form ein wichtiges Charakteristikum. Die eine Art von Haaren ist dünner, läuft in eine scharfe, lange, etwas bogige Spitze aus, die andere ist dicker und entweder an einer Stelle abgerundet oder abgebrochen; in letzterem Falle gewinnt es den Eindruck, als ob das dünnwandige Endglied bei weiterer Entwicklung an der Verbindungsstelle gelöst wurde und abgefallen ist, welche eine gerade, zu den Seitenwänden rechtwinklig stehende Linie bildet, und dort eine Verdickung eingetreten ist. Dadurch wird die Vermutung nahe gelegt, dafs die stumpfendigende Form aus der spitzen hervorgegangen ist. Für diese Annahme spricht auch der Umstand, dafs die abgebrochenen Haare mehr am Rande auftreten, der nicht allzustark behaart ist, und sich seltener auf der Blattflächevorfinden, die spitzen dagegen sehr zahlreich auf letzterer erscheinen. Die Verteilung dieser Haare ist auf beiden Seiten ziemlich gleichmäfsig. — Die Fufszellen derselben sind im Vergleich zum Endgliede sehr kurz, stark verbreitert, farblos und verschleimen, die Glieder an den Ansatzstellen starkwandig, ein wenig angeschwollen. Es beläuft sich ihre Anzahl auf 2—4, seltener 5. — Ferner trägt die Blattfläche noch auf beiden Seiten Drüsenhaare; die 5—6 einzelnen Glieder sind kurz, bedeutend breiter als hoch, in ihrer ganzen Länge gleich breit, häufig in Doppelreihen angeordnet.

In der Flächenansicht setzt sich die Epidermis aus beiderseitig wellig-polygonalen bis wellig-buchtigen Zellen und Spaltöffnungen zusammen, welch' letztere sich unterseits in bedeutenderer Menge vorfinden. Ueber den Nerven sind die Zellen gestreckt.

Der Querschnitt der Blattfläche enthält ein oberes Palissaden- und ein gleichbreites unteres Schwammgewebe.

Der Hauptnerv trägt ein in der Mitte gelegenes, starkes Gefäfsbündel von kreisartiger Gestalt, dessen Gefäfse in radialen Reihen angeordnet sind, und zu beiden Seiten liegt je ein kleiner durch Parenchym von demselben getrennter Gefäfsstrang.

Haupt- sowie Nebenbündel weisen sclerenchymatische Elemente auf. Dieselben sind im Hauptbündel beiderseitig zerstreut angeordnet, bilden aber in den Nebenbündeln sowohl ober- wie unterhalb kräftige Belege, oder treten an der untern Seite des Phloems vereinzelt auf und als Beleg oberhalb des Xylems. — Selten ist das Hauptgefäfsbündel seitlich durch eine Lage kleinzelliger Holzparenchymzellen durchsetzt.

Hervorzuheben ist das Auftreten einer deutlichen Cambiumzone im Hauptgefäfsbündel.

Ein grofszelliges, dünnwandiges, chlorophyllfreies Parenchym füllt den Raum bis zur Epidermis aus, an die sich beiderseitig ein collenchymatischer Beleg anlegt. Die obere Blattfläche des Hauptnerven ist convex gewölbt oder zeigt einen welligen Verlauf. Die Unterseite desselben ist stark behaart, die Haare sind meist abgebrochen.

Es lagen mir mehrere Exemplare vor:

Conyza squarrosa ex herb. von Büren; *Conyza squarrosa* ex herb. Brunner, in arce Kynast, Silesia; *Conyza squarrosa* ex herb. Brunner, Bantiger.

Symphytum officinale L.

Die Blätter sind spitz, ganzrandig, die Wurzel- und unteren Stengelblätter eirund-lanzettlich, gestielt, die oberen Stengelblätter sitzend, lanzettlich, mit dickem, auf der Unterseite stark vorstehendem, weifslich behaartem Mittelnerv.

Auch hier machen wiederum die Trichombildungen eine Unterscheidung von *Digit. purp.* möglich und gestalten sich auf der

Unterseite anders wie auf der Oberseite. Auf ersterer sind die Haare klein, ihre Wandungen parallel. Sie besitzen eine umgebogene Spitze und eine konstante Länge. Auf der Oberseite sind die Haare einem vielzelligen, erhöhten Polster aufgesetzt, ihre Wandungen neigen sich schon von dem stark verbreiterten Fufs einander zu und endigen in eine lange, gerade Spitze. Sie variieren in ihrer Länge ganz bedeutend, entweder kommen kurze, bogig gekrümmte oder sehr lange Haare vor. Die langen, die sich vornehmlich auf dem Hauptnerven und den Seitennerven vorfinden, weisen aber noch eine andere Eigentümlichkeit auf, die darin besteht, dafs sie entweder einzellig, starkwandig oder aber durch dazwischenliegende gerade, seltener schiefe Querwände geteilt sind und dadurch 1—3zellig werden, und an diesen sich loszulösen beginnen. — Ferner beobachtet man lange Haare, die eine cylindrische Form besitzen und wiederholt Einknickungen zeigen, an welchen sich die Haare krümmen, ähnlich wie bei *Dig. grandifl.* — Ihre Cuticula zeigt mitunter scharfe Längsstreifung. Die Haare am Rande sind stark bogig gekrümmt, zeigen denselben Bau und die Gröfse wie die Nervenhaare, nur liegt ein Unterschied darin, dafs der Fufs weniger deutlich ausgebildet ist. — Das Vorkommen kleiner Köpfchenhaare ist nur spärlich, etwas zahlreicher auf den Nerven der Unterseite.

In der Flächenansicht wellig polygonale Zellen bilden beiderseits die Epidermis, welche Stomata enthält, die auf der untern Blattfläche zahlreicher sind. Auf letzterer sind die Zellen über den Nerven gestreckt.

Der Querschnitt zeigte einen geraden, bei einem Exemplar (*Symph. off.* ex herb. Brunner — Wendland 1823) einen umgebogenen Blattrand, ein unter der oberen Epidermis befindliches, sehr lockeres Palissaden- und ein grofslückiges Merenchym.

Der Hauptnerv ist nach ähnlichem Typus gebaut, wie bei *Conyza:* ein kräftiges Hauptgefäfsbündel und zu beiden Seiten zwei kleinere Einzelbündel.

Meine Beobachtungen machte ich an mehreren Exemplaren, die ein übereinstimmendes Verhalten zeigten:

Symphyt. off. ex herb. Brunner (Wendland 1823); Symphyt. off. ex herb. Brunner prope Bernam; Symphyt. off. in paludibus prope Belp 1839.

Teucrium Scorodonia L.

Die Blätter sind gestielt, herzförmig länglich, dunkelgrün, tief eingeschnitten gekerbt, sehr dünn.

Die Blattzähne zeigen grofe Aehnlichkeit mit denen von Dig. purp. ihr Bau und die zu ihnen in Beziehung stehende Nervatur läfst aber deutliche Unterschiede hervortreten. (Fig. 26). Sie sind breiter scharf gewölbt und kräftig hervortretend, greifen mit tiefen Einschnitten in die Blattfläche ein, sind stumpf abgerundet, das knorplige Spitzchen nur schwach angedeutet. In der Nervatur beruht der Unterschied darin, dafs die unter spitzem Winkel von der Spitze des Zahnnervs ausgehenden Randnerven einen mehr geradlinigen, als schwach bogigen Verlauf nehmen und längs derselben noch je ein zweiter, ausgesprochener Randnerv auftritt. Ueber dem breiten Ende in der Zahnspitze sind Wasserspalten zahlreich, meist zu 3, seltener 5, zuweilen tritt auch aut der Unterseite in der Spitze eine Wasserspalte auf.

Charakteristisch sind zwei der Epidermis aufgesetzte Arten von Haaren: gewöhnliche Trichome und Oeldrüsen. — Die ersteren bedecken die obere Blattfläche gleichmäfsig. Auf der Unterseite weisen die hervortretenden Nerven eine dichtere Behaarung auf als die Fläche, die Nervenhaare übertreffen die anderen erheblich an Länge. Sie laufen spitzer zu als wie bei *Digitalis,* sind starkwandiger, meist drei-, selten vierzellig, ihre Cuticula mit stark hervortretenden Cuticularwärzchen dicht besetzt. Seltener findet man spitze, einzellige Borstenhärchen, sowie kurze gekrümmte Haare. Die das Haar an der Basis rings umgebenden Epidermiszellen sind kranzartig angeordnet, über den Nerven sind die Zellen gestreckt polygonal.

Ferner sind kleine Drüsenhaare mit einzelligem Köpfchen und zweizelligem Stiel oder kurzgestielte mit zweizelligem Köpfchen zahlreich auf den beiden Blattflächen verteilt. An diese schliefsen sich die kurzgestielten Oeldrüsen mit 2—4 Secernierungszellen an; sie liegen dicht nebeneinander auf beiden Blattseiten, in gröfserer Anzahl auf der Unterseite. Sie erscheinen in der Flächenansicht kugelrund, grofs, durchsichtig hell, inhaltsfrei.

Oberseits ist die Epidermis aus polygonalen Tafelzellen und vereinzelt liegenden Spaltöffnungen gebildet, während auf der Unterseite die Stomata zwischen buchtigen Zellen liegen.

Auf dem Querschnitt erscheint der Blattrand gerade oder schwach umgebogen, die untere Epidermis gewölbt, das obere Blattgewebe wird von einer die Hälfte des Blattdurchmessers einnehmenden Palissadenschicht gebildet.

Im Hauptnerv nimmt das Gefäfsbündel eine mannigfache Form an. Entweder tritt ein einziges Bündel von nierenförmiger Gestalt auf, dessen Holzkern aus radialen Gefäfsreihen kräftiger ausgebildet ist, als der Siebteil, oder aber es ist bogenförmig bis kreisartig mit gleichmäfsig angeordneten Gefäfsreihen und öfters in zwei einzelne, durch Parenchym getrennte Gefäfsbündel geteilt.

Die Bündel liegen ähnlich wie bei den vorherbeschriebenen Blättern in ein grofszelliges Parenchym eingebettet. Bei allen machte sich im Querschnittsbilde am Hauptnerv eine mehr oder minder starke obere Vertiefung geltend. Nicht selten verläuft die convexe untere Blattfläche wellig oder zeigt tiefe Einschnitte.

Die mir zur Verfügung stehenden Exemplare waren: *Teucrium Scorodonia* Hall 287; *Teucrium Scorodonia* (Meudon) Paris; *Teucrium Scorodonia* e. Unterse; *Teucrium Scorodonia* forêts à Chataigne, près Montey.

Fol. Matico.

(Piper angustifol. Ruiz et Pavon (Artanthe elongata Miquel.)

Die derben, kurz gestielten Blätter, 15—20 cm lang, 4 cm breit, haben einen länglich eiförmigen Umrifs, sind kurz zugespitzt, am Rande stumpf gekerbt. Die spärlich behaarte Blattoberfläche hat ein dunkelgrünes, würfliges Aussehen, herrührend von den durch die Adern erzeugten Maschen. Die hellere Unterfläche besitzt zahlreiche, kleine, vorspringende, polygonale oder fast quadratische Maschen von bräunlicher Farbe, deren Zwischenräume mit einer dichten, weifslichen Behaarung ausgekleidet sind. Die Blätter sind fein durchscheinend punktiert.

Sie weisen in anatomischer Beziehung so viele charakteristische Merkmale auf, dafs eine Verwechselung mit *Dig. purp.* geradezu ausgeschlossen ist.

Längs des schwach gekerbten Randes (Fig. 27) verläuft dicht unter der Epidermis ein kräftiger, welliger Randnerv und bildet durch senkrechte Nervenäste mit dem nahezu parallel zu ihm sich hinziehenden innern Nerven Vierecke.

Es konzentriert sich hier die Behaarung hauptsächlich auf die Blattunterseite und den Blattrand. Auf der Oberseite ist sie nur spärlich und auf die Nerven und den Hauptnerv beschränkt. Die Haare sind starkwandig, mehrgliedrig bis 10 zellig, erreichen auf den Nerven der Unterseite, sowie am Rande bedeutende Länge und zeigen eine streifige Struktur der Cuticula. Sie laufen in eine scharfe Spitze aus, sind an den Querwänden angeschwollen, mitunter gekrümmt. Ihr verbreiterter Fufs ist häufig durch Querwände geteilt und wird dadurch mehrzellig. Auch wurden kleine Borstenhaare auf der Unterseite bemerkt, deren Vorkommen aber nur als ein spärliches zu bezeichnen ist.

In geringer Zahl waren einzellige Kopfhaare mit zweigliedrigem Stiel auf der Oberseite zu finden, selten auf der Unterseite. Die Zellen der beiderseitigen Oberhaut sind wenig von einander verschieden, die der Oberseite polygonal mit geraden Seitenwänden, die der Unterseite schwach buchtig, über den Nerven gestreckt. Stomata findet man nur unterseits, sie sind sehr zahlreich über die ganze Fläche verbreitet, erscheinen wallartig emporgehoben, durch Umlagerung von schmalen Zellen wie mit einem Hof umgeben.

Der Querschnitt führt uns in die Eigentümlichkeiten des Baues ein. Der Blattrand weist ein sehr starkes Gefäfsbündel auf, ist behaart und zeigt an der Umkrümmung Spaltöffnungen. Die Palissadenschicht im oberen Blattgewebe ist nach dem Blattrande hin einreihig, auf der Blattspreite 1—2 reihig, diesem schliefst sich ein lockeres Schwammparenchym an. Letzteres sowohl wie die Palissadenschicht grenzt nicht unmittelbar an die Epidermis, sondern ist von dieser durch eine Lage chlorophyllfreier Zellen, die denen der Epidermis an Gröfse gleichkommen, getrennt. (Hypoderm). Das obere, subepidermale Gewebe schwindet stellenweise meist dort, wo das Palissadenparenchym zweireihig auftritt. Das innere Blattgewebe, sowie auch der Hauptnerv enthält zahlreiche, grofse Oelräume. Das Hauptgefäfsbündel wird von mehreren kleinen (4—5) durch Parenchymzellen von einander getrennten Bündeln gebildet, welche

eine dreieckige Form haben und im Halbkreise angeordnet sind. In ihnen finden sich sclerenchymatische Zellen, die über dem Xylem einen mehr zusammenhängenden Beleg bilden, während das kleinzellige Phloem von zerstreut liegenden derartigen Zellen begrenzt wird. — Ein sehr breiter Streifen mehrreihigen Collenchyms verbindet die obere Epidermis mit dem grofszelligen Parenchym, in welchem auch vereinzelte Zellen mit verdickter Wand auftreten. Ebenso wird der untere Rand des Hauptnerven von einem ringsherumführenden Collenchymbeleg eingenommen. Als bemerkenswerte Eigentümlichkeit wäre noch das lokalisierte Vorkommen verschiedenster Krystallformen zu erwähnen, als Octaeder, rhombische Säulen, Tafeln, Raphiden, teils vereinzelt, teils zu Büscheln vereinigt. Besonders ist das Nervennetz in der Umgebung des Gefäfsbündels mit solchen Krystallanhäufungen stark versehen, diese sind in den Nebennerven, sowie im Assimilations- und dem übrigen Blattgewebe weniger zahlreich. Auch sieht man in den Nervenhaaren zuweilen Krystalle.

Mir stand autentisches Material zur Verfügung (Artanthe elong. Miquel, Royal botanic gardens Kew. Aug. 1867) und solches aus dem botanischen Garten von Bern.

Hatten bei Fol. Digitalis unter Berücksichtigung der Verwechselungen und Verfälschungen die Blattzähne diagnostische Verwertung gefunden, so ist bei der Gattung Conium unter gleichen Verhältnissen die Blattspitze für die Diagnose ein gutes Hilfsmittel.

2. Folia conii und ihre Verwechslungen.

Conium maculatum L.

Die Blätter sind dunkelgrün, glänzend, unterseits heller, bis 0,30 cm lang, haben dicke, runde, hohle, oben etwas kantige Stiele, sind dreifach gefiedert, die Blättchen im Umfang eirund-länglich, tief-fiederspaltig, die Segmente eingeschnitten gesägt, lanzettlich, mit kurzstachelspitzigen Sägezähnen; die oberen Blätter sind einfacher, nehmen immer mehr an Umfang ab, sind weniger gefiedert, kürzer gestielt, oder auf schmalen, randhäutigen Scheiden sitzend.

Unterscheidet sich *Con. mac.* einerseits durch die gänzlich fehlende Behaarung von andern ähnlichen Umbelliferenblättern, die

leicht zu einer Verwechslung Anlaſs geben können, so bietet uns die Blattspitze andrerseits einen für diagnostische Zwecke wichtigen Anhaltspunkt.

Dieselbe ist kegelförmig (Fig. 28), ragt ein bedeutendes Stück über die pinselartig sich verbreiternden Zahn- und Randnerven hinaus, ist durchsichtig, chlorophyllfrei. Die beiden Randnerven enden in der Spitze in ziemlich weitem Abstande vom Hauptnerv meist frei. Das Nervennetz der Blattfläche ist ein sehr verzweigtes. Bemerkenswert ist die auf jedem Blattzahn befindliche Gruppe von Wasserspalten, unter welcher der pinselartige Gefäſsstrang endigt. Die obere Epidermis setzt sich aus polygonalen, schwach welligen Zellen zusammen und ist mit wenigen Spaltöffnungen versehen. Auf der Unterseite liegen zwischen den wellig-buchtig begrenzten Epidermiszellen mit fein gestreifter Cuticula zahlreiche, groſse Spaltöffnungen.

Der Blattrand ist charakterisiert durch kleine, papillöse Ausstülpungen, die als Randzähne zu bezeichnen sind. Der Querschnitt zeigt, daſs er gerade, die Cuticula nur hier, nicht an der Lamina gefaltet ist; er läſst ferner im oberen Blattgewebe eine Reihe langer Palissadenzellen, im unteren ein lockeres Schwammparenchym erkennen. Unterhalb des im Blattrande befindlichen, zarten Randbündels tritt zuweilen ein kleiner Sekretgang auf.

Im Hauptnerv der Fiederblättchen verläuft ein starkes Gefäſsbündel von halbkreisförmiger Gestalt, dessen kräftig entwickelter Siebteil sich als breiter Streifen scharf vom Xylem abhebt; die Gefäſse desselben liegen zerstreut angeordnet. Unterseits wird es von einem subepidermalen Collenchympanzer und einem groſszelligen dünnwandigen Grundparenchym begrenzt, in welchem ein groſser Sekretgang eingebettet liegt. Ferner ist die Cuticula der Epidermis der Blattunterseite stark gefaltet, auf der Oberseite ist dies nur in der Vertiefung der Blattfläche der Fall.*)

Die zur Beobachtung herangezogenen Exemplare waren dem Flückiger- und dem Schweizer-Herbar des berner botan. Gartens und dem Tschirch'schen Herbar entnommen.

*) Vergl. auch den Anatomischen Atlas der Pharmakognosie von Tschirch und Oesterle. Lieferung 8.

Veranlassung zur Verwechslung und Verfälschung können geben: *Aethusa cynapium, Cicuta virosa, Chaerophyllum bulbosum* und *temulum, Anthriscus sylvestris* Hoffm.

Aethusa Cynapium L.

Die Blätter sind oberseits dunkelgrün, unterseits hellgrün und stark glänzend, zwei bis dreifach fiederteilig, die untern sind gestielt, die oberen auf länglichen, randhäutigen Scheiden sitzend, bis 20 cm lang, 15 cm breit; die Blättchen sind klein, eiförmig, fiederspaltig, mit lanzettförmigen, spitzen Abschnitten versehen.

Das charakteristische Merkmal liegt in der kurzen, hellen, mit papillösen Ausstülpungen versehenen Spitze, in welche sich die frei endenden, pinselartig sich verzweigenden Randnerven hineinziehen. Auch diese Spitze enthält zahlreiche Spaltöffnungen. Die am Rande befindlichen Trichome treten hier viel kräftiger hervor. (Fig. 29.)

Die Zellen der oberen Epidermis sind polygonal wellig, die der unteren wellig polygonal bis stark buchtig, ihre Cuticula gestreift. Spaltöffnungen sind auf beiden Seiten, besonders auf der Unterseite zahlreich vorhanden. Auf dem Querschnitt erscheint der Blattrand gerade, nur einige sehr kleine Kegelhaare sind an ihm aufzufinden, die Cuticula ist nicht nur an der Randkrümmung, sondern auch an der Lamina, dort aber schwächer gefaltet. Die Palissadenzellen sind einreihig, nehmen etwa die Hälfte des Blattdurchmessers ein, das Schwammparenchym ist locker, reichlich durchlüftet. Stets liegt im Rande ein kleiner Sekretgang.

Im Mittelnerv fehlt der subepidermale Collenchympanzer, er enthält aber einen in das Grundparenchym eingebetteten, großen Sekretgang. Der oberen Epidermis waren in der Regel zwei mittellange, einzellige, mit kleinen Cuticularwärzchen dicht besetzte, spitze Haare eingefügt. Ueber dem Hauptnerven ist die Cuticula der Epidermis der Blattunterseite stärker gefaltet wie auf der Oberseite.

Das Material entstammte dem Herbar von Flückiger.

Cicuta virosa L.

Die langgestielten, grundständigen Blätter sind bis 75 cm lang, im Umfang länglich, doppelt bis dreifach gefiedert, ihre Blättchen 2—3 teilig, schmal lanzettlich, spitz und scharf gesägt.

Die schwach hyalin erscheinende Spitze der Zähne ist weit hinausgezogen (Fig. 30) und mit einem Kranz von Papillen besetzt. Der sehr kräftige, sich pinselartig verbreiternde Hauptnerv vereinigt sich mit den beiden starken Randnerven und zieht sich tief in die Spitze hinein, die ebenfalls eine ganze Gruppe von Spaltöffnungen führt. Der Mittelnerv ist zudem noch reichlich, schwächer die Randnerven, mit kurzen, einzelligen Papillen besetzt, deren Cuticula mit feinen Wärzchen dicht besetzt ist. In die Spitze gehen im typischen Falle vom Hauptnerven gar keine Seitennerven ab. Nicht allein in der Spitze, sondern auch auf der Blattfläche gestaltet sich das Nervennetz zu einem sehr einfachen; fast gar keine Gabelung der Nerven ist sichtbar. Erst in weiter Entfernung von der Blattspitze treten schwache Nerven auf, deren Verzweigung eine sehr geringe ist.

Am Blattrande liegen äufserst kurze, spitze Trichome. Der Querschnitt zeigt, dafs der Rand bald gerade, bald ziemlich stark umgebogen ist, er läfst ferner eine Schicht sehr kurzer Palissadenzellen und ein lockeres Schwammparenchym erkennen. Die Mittelrippe enthält ein bikollaterales Gefäfsbündel von ovaler Gestalt, unterhalb desselben liegt in der Regel ein grofser und zwei kleinere schizogene Sekretgänge, oberhalb tritt aber stets nur ein einziger kleiner Gang auf. Auf der Oberseite wird das Hauptgefäfsbündel durch eine hügelartige Erhebung eines dichten Collenchymgewebes begrenzt, ebenso ist unterseits der stark vorspringende Teil des Mittelnerven mit einem starken Collenchymbeleg versehen. Die Cuticula der Epidermis der Blattunter- wie Oberseite ist gefaltet, nur schwach zeigen sich die Cuticularfaltungen beiderseitig auf der Epidermis der Blattspreite.

Die Epidermis ist beiderseits in der Flächenansicht aus polygonalen Tafelzellen zusammengefügt, zwischen welchen Spaltöffnungen liegen, die unten sehr zahlreich sind. Ueber den Nerven sind die Zellen gestreckt.

Es liefsen sich diese Thatsachen feststellen an Exemplaren: Cic. vir. ex herb. Schaerer, Cic. vir. ex herb. Flückiger, Cic. vir. ex herb. Tschirch, Cic. vir. e regione Katzensee prope Zürich.

Anthriscus sylvestris Hoffm.

Die Blätter sind drei- und mehrfach gefiedert, 15--20 cm lang, glänzend, die Blättchen eirund-länglich, spitz, fiederspaltig, ihre

letzten lineallanzettlichen Segmente endigen mit einem sehr kleinen, etwas durchsichtig erscheinenden, schwach papillös ausgebildeten Stachelspitzchen. Die unteren Blätter sind gestielt, die oberen auf ihren Scheiden sitzend. —

Das charakteristische Merkmal der Blattspitze ist darin zu erkennen, daſs sie sehr klein ist und daſs das ihr aufgesetzte Kegelhaar (mit feinen Cuticularwärzchen) im typischen Falle nicht an der Spitze sitzt, sondern mehr auf die Seite gerückt ist. (Fig. 31.)

Auf der sonst kahlen Blattfläche konzentrieren sich die Haarbildungen auf die Nerven und den Blattrand. Am Rande befinden sich zahlreiche, meist kurze Kegelhaare, auf dem Hauptnerv dagegen sind sie etwas länger. Der Querschnitt beweist, daſs der Blattrand gerade und stark cuticularisiert ist und nicht selten einen kleinen Sekretgang führt; die Palissadenzellen sind groſs und einreihig, das Merenchym sehr locker.

Im Hauptnerv verläuft ein kräftiges, kreisartiges Gefäſsbündel; unterhalb desselben liegt meist nur ein groſser Sekretgang, selten noch ein zweiter kleiner im groſszelligen, dünnwandigen Parenchym, welchem sich ein schmaler 2—3reihiger, an die Epidermis grenzender Collenchymbeleg anschlieſst. Die Unterseite des Hauptnerven trägt zahlreiche kleine und mittelgroſse, dickwandige Kegelhaare mit feinen Cuticularwärzchen; selten findet man auf der vertieften Blattoberseite ein langes Haar.

Die obere Epidermis setzt sich aus wellig polygonalen, die untere aus buchtig welligen Zellen zusammen, Streifungen der Cuticula zeigen sich beiderseitig, Spaltöffnungen sind oberseits vereinzelt, unterseits zahlreich.

Bei der Beobachtung kamen in Betracht: *Anthriscus sylvestr.* Hoffm. b. Bern, *Anthriscus sylvestr.* syn. Chaer. sylv. L. zur Bey, *Anthriscus sylvestr.* ex herb. Tschirch.

Chaerophyllum bulbosum L.

Die grundständigen und unteren Stengelblätter sind gestielt, mehrfach gefiedert, 1,5—3 cm lang und fast ebenso breit, die Blättchen tief fiederspaltig, mit lineallanzettlichen Zipfeln.

Unterscheidende Merkmale liegen auch hier im Bau der Blattspitze und in der Art der Behaarung. —

Der schwach weifslich aussehenden, verhältnismäfsig kurzen Spitze ist ein Polster von Papillen aufgesetzt, in welches ein ziemlich langes, einzelliges, spiefsiges Haar, dessen Cuticula eine zarte, streifige Struktur aufweist, eingesenkt ist. (Fig. 32.) Es liegt das pinselförmig verbreiterte Nervenende dicht unter der Spitze, sehr häufig enden die Randnerven frei, gehen tief in die Spitze hinein, vereinigen sich nicht mit dem Hauptnerven, während letzterer ein Stück von der Spitze zurücktritt. Die Behaarung ist im allgemeinen nur schwach ausgebildet, sie beschränkt sich hauptsächlich auf den Rand und die untern Nerven, auf der kahlen Blattfläche findet man nur vereinzelte lange Haare. —

Am Rande sind die Haare kurz, aber sehr spitz, mit Cuticularwärzchen dicht besetzt, auf den Randnerven sind die Spiefshaare schon bedeutend länger, die längsten (bis 1,6 mm) findet man auf dem Hauptnerven. Der Blattrand war wenig oder gar nicht umgebogen, ein Sekretgang war in demselben nicht aufzufinden, wohl aber liefs sich ein mittelgrofser im Hauptnerv konstatieren.

Die Mittelrippe ist nach ähnlichem Typus gebaut wie bei *Conium*. Die Palissadenzellen sind einreihig, das Marenchym reich durchlüftet. — Die von einer wellig gestreiften Cuticula überzogene Epidermis ist oberseits aus wenig buchtigen, unterseits auch buchtigen Tafelzellen zusammengefügt, zwischen denen beiderseits zahl reiche Spaltöffnungen vorhanden sind. Auch in der Blattspitze sind sie ziemlich zahlreich. — Berücksichtigung fanden: *Chaerophyllum bulbosum* ex herb. Flückiger, *Chaerophyllum bulbosum* L. Sp. 370. K. Syn. 348. D. 239. Haies aux bords des champs et des prairies dans les terrains légers de l'alluvion et de la plaine de l'Alsace près de Haguenau rec. C. Billot. *Chaerophyllum bulbos.* prope Gottingam *Chaerophyllum* ex herb. Tschirch (Ostra- Gehege b. Dresden) u. and.

Chaerophyllum temulum L.

Die Blätter haben ein mattgrünes Aussehen, unterscheiden sich von *Conium mac.* durch ihre verschiedene Gestalt und durch die anders ausgebildete Behaarung. Sie sind doppelt gefiedert, die Blättchen eirund länglich, lappig fiederspaltig, die Lappen gekerbt-gesägt. Letztere sind breit, abgerundet, stumpf, laufen in eine sehr kurze Spitze aus.

Ein schwacher Mittelnerv dringt mit den zarten sich nicht mit ihnen vereinigenden Randnerven pinselartig gegen die kleine Spitze vor. Dieselbe endet stets mit einem oder zwei kegelförmigen, kurzen Haaren. — (Fig. 33).

Was die Haarbildungen anbelangt, so ist eine Unterscheidung von den vorhergenannten Arten möglich. Die Kegelhaare waren bei keiner als Verwechslung angeführten Art bogenförmig gekrümmt, sind kürzer als die Spiefshaare von *Chaerophyll. bulb.*, aber sehr zahlreich neben ungekrümmten Haaren am Rande, wo die Behaarung ziemlich stark ist. Die Verteilung von gekrümmten und ungekrümmten Haaren ist auf beiden Blattseiten eine gleichmäfsige.

Unter der fein gestreiften Cuticula zeigt die Blattspreite auf beiden Seiten Epidermiszellen mit wellig verbogenen Querwänden und Spaltöffnungen, die unterseits zahlreicher sind. Die Epidermis jedes Blattzahnes umschliefst eine gröfsere Anzahl von Spaltöffnungen unter welchen der Gefäfsstrang pinselartig sich ausbreitet.

Den Querschnitt charakterisiert eine im oberen Blattgewebe befindliche, einreihige, sehr kurzzellige Palissadenschicht und ein lockeres, reichdurchlüftetes Merenchym. Der Blattrand ist gerade und weist mitunter einen kleinen Sekretgang auf.

Die Mittelrippe nimmt eine breite, flache Gestalt an und zeigt im Bau ähnlichen Typus wie *Con. mac.* An der Unterseite derselben befinden sich mehrere Haare, auf der Oberseite selten eines.

Zwei Exemplare standen zur Verfügung. Chaerophyll. temul, (ex herb. Brunner) Tiergarten, Berlin. Chaerophyll. temul. (ex herb. Brunner) Bolligen.

3. Folia Theae und ihre Verwechslungen.

Als letztes, charakteristisches Beispiel wählte ich die Theeblätter und ihre Verfälschungen.

Fol Theae.

Die Blätter sind elliptisch oder länglich-oval, in den kurzen Blattstiel verschmälert, 5 cm lang, 2,5 cm breit, dick, lederartig, glänzend-grün, der derbe, gezähnte Rand ist gegen die Unterseite ein wenig umgeschlagen. Von dem unterseits stärker hervortretenden Mittelnerven zweigen unter wenig spitzem, nahezu rechtem

Winkel Sekundärnerven ab, welche in ziemlicher Entfernung vom Rande in flachen Bogen anastomosieren. Ein Netz tertiärer Nerven füllt sowohl den Raum zwischen jenen Anastomosen und dem Blattrand als auch den zwischen den Sekundärnerven befindlichen aus.

Das Theeblatt weist in dem charakteristisch ausgebildeten Bautypus der Blattzähne, des Verlaufs der Nerven in ihnen so durchgreifende Unterscheidungsmerkmale auf, dafs dieselben für die Diagnose bei allen andern durch gleichartiges Aussehen zur Verfälschung und Verwechslung Anlafs gebenden Blättern von nicht zu unterschätzender Bedeutung anzusehen sind. [1])

Jeder Zahn besitzt eine kurze, frühzeitig abfallende Spitze. (Fig. 34). Die Entwicklungsgeschichte der Blattzähne beginnt zunächst in der Weise, dafs sie als kleine, unscheinbare Höcker angelegt werden, die bald an Gröfse bedeutend zunehmen, sodafs sie schon bei der Peccoknospe das Aussehen einer langen keulenförmigen oder kegelförmigen Zotte gewinnen. Dieselben gehen aber bald zu Grunde, sie schrumpfen allmählich zu einem durchsichtigen Spitzchen zusammen, das dann oft abfällt und eine breite Narbenfläche zurückläfst. — In die Zotte tritt aus weiter Entfernung schräg ein starker Nerv ein, dessen pinselförmig sich verzweigende Nervenendigungen nach der Ansatzstelle der Zotte hin sich richten.

An den Zottennerv setzt sich unter einem Winkel von 90° ein kräftiger Randnerv an, längs desselben dann noch ein zweiter schwächerer verläuft.

Auch die Spitze erweist sich als ein gutes Charakteristicum; sie ist abgerundet. Was die Behaarung anbetrifft, so ist bei jüngeren Blättern, die schon durch ihre helle Färbung auffallen, die Unterseite dicht mit einzelligen, spitzen Haaren besetzt, deren Länge oft ganz erheblich ist, etwa 600 bis 930 mik, ihre Dicke beträgt ca. 15 mik. Am Grunde sind sie mit kegelförmigem Fufse der Epidermis eingefügt, biegen kurz über der Epidermis fast rechtwinklig um und liegen der Blattfläche an. Beim Wachstum des Blattes gehen die meisten zu Grunde und neue werden nicht mehr angelegt. Aeltere Blätter sind daher kahl oder man findet Haare bei ihnen nur spärlich an den Nerven der Unterseite.

---

[1]) Vergl. Tschirch-Oesterle, Anatom. Atlas Taf. 3 S. 10.

In der Flächenansicht sind die beiderseitigen Epidermen wenig von einander unterschieden. — Die Zellen der Oberseite sind polygonal, isodiametrisch, ziemlich dickwandig, haben keine Spaltöffnungen, die der Unterseite sind dickwandig, kaum wellig verbogen, zwischen ihnen liegen zahlreiche Spaltöffnungen. Diese erweisen sich noch besonders daduch charakteristisch, dafs die beiden Schliefszellen einer Spaltöffnung einen länglich ovalen, weiten Vorhof zwischen sich lassen, indem die Cuticularleisten sich zurückbiegen.

Der Querschnitt durch das Theeblatt [1]) zeigt unter der oberen Epidermis eine Reihe von Palissadenzellen, die mitunter sich teilen. Zunächst sitzen mehrere einer trichterförmigen Sammelzelle auf. Unterhalb liegt das den gröfsten Teil des Mesophylls einnehmende lückige Merenchym, welches sehr auffallend grofse Sclereiden, die vor allem das Theeblatt charakterisieren und Zellen mit kleinen Kalkoxalatdrusen führt. In keinem der zur Verfälschung des Thees dienenden Blätter kommen derartige sclerotische Elemente vor.

Im Primärnerv liegt ein grofses Gefäfsbündel, welches von einer oft noch Stärke führenden Parenchymscheide umgeben ist. Im dreieckig abgerundeten Holzteil sind die Gefäfsreihen fächerartig strahlig angeordnet und durch Markstrahlen von einander getrennt.

Auch ein mehrreihiger Cambiumstreifen macht sich bemerkbar. Den Holzteil umgiebt der Siebteil, die zarten Bündel desselben sind durch Rindenstrahlen von einander getrennt, in deren Zellen meist kleine Oxalatdrusen enthalten sind. — Sowohl Holz- wie Siebteil lassen innerhalb der Parenchymscheide junge Bastzellen erkennen, deren Zellwandungen anfangs dünn sind, später durch starke Verdickung sich zu zwei derben Bastsicheln gestalten. Die Zellen des Nervenparenchyms schliefsen vielfach Calciumoxalatdrusen ein, ferner liegen Sclereiden im Grundparenchym. Auf der Unterseite wird das Gefäfsbündel von einem bis an die Epidermis reichenden, mehrreihigen Collenchymbeleg begrenzt.

Als Verfälschungen und Verwechslungen des Thees werden angegeben: *Epilobium angustifol. L., Salix alba, Salix pentandra L., Ulmus campestris L., Prunus spinos. L., Sambucus nigr. L., Rosa*

[1]) Tschirch-Oesterle, Anatom. Atlas Taf. 8 Fig. 5 u. 10.

centifolia L., Lithospermum officinale L., Prunus Cerasus L., Fraxinus Ornus L., Fragaria vesca, Veronica off. L., Veronica chamaedrys L., Crataegus oxyacantha L., Populus nigra L., Platanus orientalis L., Quercus pedunculata Ehrh.

Tschirch, der im anatomischen Atlas (Lieferung I. S. 10—12) einen Teil der Verfälschungen *(Epilobium angustifolium, Salix alba und pentandra, Ulmus campestris, Prunus spinosa, Sambucus nigra, Rosa centifolia, Lithospermum officinale)* behandelt hat, spricht sich dahin aus, dafs alle diese schon allein am Bau der Blattzähne leicht vom Thee zu unterscheiden sind.

Epilobium angustifolium L.

Die schmalen Blätter sehen dem Theeblatt in den allgemeinen Umrissen sehr ähnlich. Sie sind länglich-lanzettlich, am Grunde abgerundet, sitzend oder sehr kurz gestielt, glatt, unten graugrün. Die Sekundärnerven entspringen in dichter Folge fast rechtwinklig vom Hauptnerven und anastomosieren in kurzen Bögen mit den Randnerven.

Die Zähne zeigen nicht die entfernteste Aehnlichkeit mit denen vom Thee, sie stehen horizontal ab, sind stumpf abgerundet und tragen unterhalb der Zahnspitze eine in einer Vertiefung liegende Wasserspalte. (Fig. 35.) Auf diese hin laufen in vertikaler und horizontaler Richtung oder konvergierend die Enden von 3 bis 5 Nerven.[1])

Ebenso verhält sich die Blattspitze anders wie die vom Thee. Sie ist spitz und nicht abgerundet.

Die Epidermis der beiden Blattseiten zeigt verschiedenartigen Bau. Die Zellen der Oberseite sind kleiner, dickwandiger, haben schwach gewellte Konturen, über den Nerven sind sie gerade und gestreckt, frei von Haaren und von Spaltöffnungen. Die Zellen der Unterseite sind wellig verbogen bis tief buchtig, ebenfalls über den Nerven gestreckt, sie sind gröfser und dünnwandiger, mit gefalteter Cuticula. Grobe Längsfaltung zeigt die Cuticula über den Nerven, über den Blattfacetten hingegen eine zarte, wellige Faltung, die von den Spaltöffnungen aus strahlig verläuft. Letztere sind sehr zahlreich, grofs, mit einem Durchmesser von 18—29 mik und haben einen

[1]) Tschirch-Oesterle, Anatom. Atlas, Taf. 3 Fig. 19.

schmalen, linealen Vorhof. Ein anderes charakteristisches Merkmal bieten die zahlreichen Haare, die hauptsächlich an den Nervenrändern sitzen. Sie sind keulenförmig, ein-, selten zweizellig, oft nach der Blattspitze hin bogig gekrümmt. Den Querschnitt charakterisiert im Hauptnerv ein bikollaterales Gefäßsbündel. In den Siebteilen desselben treten vereinzelt kleine Raphidenzellen auf. Krystallzellen kommen auch über den Sekundärnerven vor. An diesen Raphidenzellen kann man den Verlauf der Nerven verfolgen, wenn man die Oberseite eines Blattes, nachdem es zuvor mit Chloralhydrat aufgehellt ist, betrachtet. —

Die im Mesophyll gelegenen Palissadenzellen sind einreihig, das Merenchym tritt uns als sternförmig entwickeltes Parenchym entgegen. —

Zur Untersuchung gelangten Proben aus der botanischen Sammlung und dem Tschirch'schen Herbar.

Salix alba L.

Die ziemlich derben Blätter sind kurz gestielt, elliptisch-lanzettförmig, laufen in eine lange, scharfe Spitze aus, sind beiderseits seidenartig weiſs behaart, bei älteren Blättern nur unterseits. Sie sehen den Theeblättern ziemlich ähnlich, doch treten die Sekundärnerven, mehr spitzwinklig vom Hauptnerv abgehend, bedeutend zahlreicher auf, anastomosieren mit dem Randnerv und bilden keine Schlingen. — Die Blattzähne sind als abgerundete, stumpfe Zotten entwickelt, in denen strahlig angeordnete Zellen auftreten. (Fig. 36.) Ein kräftiger Nerv tritt stark nach oben gerichtet in den Zahn und verzweigt sich pinselförmig.

Die Epidermiszellen sind beiderseits kleinzellig, dünnwandig polygonal, auf der Unterseite schwach wellig, zwischen welchen Spaltöffnungen auf der Oberseite nur vereinzelt, auf der Unterseite auch nicht sehr zahlreich mit längstem Durchmesser von 30 μ vorkommen. Die Epidermiszellen der Unterseite sind mit unregelmäſsigen, sehr kurzen, welligen Cuticularfalten versehen, am Rande und den Blattzähnen ist die Cuticula grob längsgefaltet.

In den zugespitzten Haaren läſst sich auch ein Unterschied nachweisen, wodurch sie mit denen des Thees nicht verwechselt werden können. Sie sind einzellig, grob gewunden, bedeutend

dünnwandiger, da ihr Lumen breiter ist als die Membrandicke, am Grunde nie geknickt. In der Gröfse kommen sie denen des Thees gleich. Auf der Oberseite sind sie seltener, auf der Unterseite sehr zahlreich, auch am Rande, alle gegen die Spitze gerichtet. Der Querschnitt zeigt im oberen Blattgewebe ein zweireihiges Palissadengewebe mit kurzen Zellen, in der Mittelrippe ein markführendes Doppelbündel und beiderseitigen Bastbeleg, auf der Oberseite Collenchym. —

Die Exemplare entstammten der Sammlung des botanischen Instituts.

Salix pentandra L.

Die Blätter sind entweder mehr eirund-elliptisch oder mehr eirund-lanzettlich, zugespitzt, schön grün, glatt und glänzend, unbehaart, kurz gestielt, am Rande mit kleinen Sägezähnen dicht besetzt.

Dieselben sind abgerundet, ein pinselförmig verbreitertes Bündelende tritt in den Wasserspalten tragenden Zahn ein. (Fig. 37.)*) An den kräftigen Zahnnerv, der als innerer Randnerv weiter fortläuft, setzt sich ein zarter, äufserer Randnerv tiefer unten an und bildet mit ihm ein zusammengedrücktes Viereck; der äufsere Randnerv entsendet wiederum einen nur kurzen Nerven nach der Zahnspitze. — Die polyedrischen Epidermiszellen der Blattoberseite zeigen keine Faltung, ausgenommen am Rande. An den Zähnen ist eine grobe Cuticularfaltung sichtbar. — Spaltöffnungen findet man nur selten, wohl aber sind sie zahlreich zwischen den polyedrischen Zellen der Unterseite, die über den Nerven gestreckt sind. Ihr längster Durchmesser ist 30—35 mik. Der Querschnitt der Blattfläche zeigt die gewöhnliche Trennung in Palissadenparenchym, das zweireihig auftritt, und Merenchym. Beide Gewebe sind erfüllt mit schön ausgebildeten, morgensternförmigen Krystallablagerungen.

Das Querschnittsbild der Mittelrippe ist dasselbe, wie wir es bei *Salix alba* kennen gelernt haben. Die Nebennerven zeigen eine deutlich ausgebildete Parenchymscheide.

Das benutzte Exemplar war entnommen dem Herbar. Brunner.

---

*) Vergl. auch Tschirch-Oesterle, Anatom. Atlas, Taf. 3 Fig. 21.

Ulmus campestris L.

Die Blätter sind kurzgestielt, oval zugespitzt, ziemlich grofs, auf der Unterseite mit weifslichen, hervortretenden Nerven und Adern durchsetzt. Am Rande sind die Blattzähne ungleich geformt; bald sind sie kegelförmig, bald dreieckig bis breit bogenförmig (Fig. 38); ein wenig verzweigtes Nervenende tritt in die Zahnspitze, in welcher man bisweilen eine Wasserspalte antrifft. Die Sekundärnerven gehen fast rechtwinklig vom Zahnnerv ab. —

Unter der groben, wenig welligen Faltung der Cuticula besitzen die Blätter eine obere Epidermis, die aus polygonalen, schwach oder gar nicht welligen Zellen zusammengefügt ist. Derselben sitzen sehr kurze, dickwandige, an der Basis bauchige Kegelhaare mit dickwandiger Umgebung auf. Die Epidermis der Unterseite ist kleinzellig, schwach wellig mit zarten, welligen Cuticularfalten. Die Nerven der Unterseite weisen eine dichtere Behaarung von weifslichen Kegelhaaren auf, als auf der Fläche. Spaltöffnungen, deren gröfster Durchmesser 22—27 mik ist, sind nicht sehr zahlreich. — Im Querschnitt tritt uns eine Schicht von Palissadenzellen und ein reich durchlüftetes Schwammparenchym mit Oxalatdrusen entgegen. Der Mittelnerv tritt unten sehr kräftig als starke Leiste hervor, die Bündel zeigen keine Bastsichel; im Nervenparenchym liegen Oxalateinzelkrystalle.

Zur Beobachtung verfügte ich über Exemplare aus dem Herbar. Guthnik (Thun).

Prunus spinosa L.

Die Blätter haben, was Form und Gröfse anbelangt, mit dem Theeblatt entfernte Aehnlichkeit. Sie sind elliptisch oder breit lanzettlich, klein, kurzgestielt, sehr dünn. Vom Hauptnerv gehen unter spitzem Winkel Sekundärnerven ab, bilden aber am Rande keine sichtbaren Schlingen.

Die Zähne des scharf gesägten Randes (Fig. 39) sind viel länger und schlanker wie beim Thee; auch die Nervatur der Zähne und des Blattrandes weicht von der beim Thee beobachteten völlig ab. Ein langer Nerv durchzieht in seichtem Bogen und charakteristischer Verzweigung den Zahn. Längs desselben verläuft der Randnerv, der in anastomosierender Verbindung mit ihm steht. —

Einen ganz anderen Bau zeigten die Blattzähne eines anderen mir noch zur Verfügung stehenden Exemplars.

Hier hatten die Zähne eine rhombische Gestalt. Mehrere Nervenenden traten schräg von unten in den Zahn und verzweigten sich in charakteristischer Art.

Auch die breite Form der Blattspitze zeigte keine Aehnlichkeit mit derjenigen vom Thee.

Die Epidermis der Blattoberseite ist aus polygonalen, derbwandigen Zellen zusammengesetzt, deren Cuticula kurzwellige Faltungen aufweist, Spaltöffnungen fehlen fast gänzlich.

Die Epidermis der Unterseite besteht aus polygonalen Tafelzellen, sie besitzt zahlreiche Spaltöffnungen, die durch ihre relative Kleinheit auch als Merkmal zur Unterscheidung vom Theeblatt dienen können, ihr längster Durchmesser beträgt 18—20 mik. Die kurzen, welligen Faltungen der Cuticula treten sehr deutlich und unregelmäſsig auf. Die Zellen über den Nerven sind gestreckt.

Die Behaarung ist sehr spärlich, beschränkt sich meist auf den Hauptnerv und die Nerven der Oberseite. Die Haare sind kurz, steif, einzellig, kegelig; der Rand ist entweder unbehaart oder man findet zuweilen zahlreiche längere, einzellige Haare.

Den Querschnitt charakterisieren ein bis drei Reihen Palissaden und ein aus sehr eng anschlieſsenden Zellen bestehendes Merenchym.

Das Blattparenchym enthält vereinzelte Oxalatdrusen.

Hervorzuheben ist noch die das Hauptgefäſsbündel umgebende Parenchymscheide.

Die benutzten Proben entstammten der botanischen Sammlung und dem botanischen Garten.

Sambucus nigra L.

Die Blätter sind eirund oder länglich eirund, lang zugespitzt, gestielt, am Rande scharf gezähnt.

Die Blattzähne übertreffen an Gröſse alle bisher beschriebenen. Ein starker Nerv tritt aus weiter Entfernung von unten her in den Zahn, verbreitert sich stark pinselförmig unter der Wasserspalten tragenden Zahnspitze. Der Zahnnerv anastomosiert mit dem meist von seiner Spitze aus verlaufenden kräftigen Randnerven. (Fig. 40.) *)

*) Vergl. auch Tschirch-Oesterle, Anatom. Atlas Taf. 3, Fig. 24.

Die Epidermis der Oberseite ist dickwandig, aus polygonalen Zellen zusammengesetzt, deren Cuticula grobwellige Faltungen zeigt. Spaltöffnungen sind nicht vorhanden. Am Rande und auf der Fläche treten in geringer Zahl einzellige, kurze Kegelhaare auf. Auf der Unterseite sind die Epidermiszellen schwach wellig mit rosenkranzartiger Verdickung. Die Cuticula kennzeichnet sich ebenfalls durch grobe, wellige Faltungen. Ungewöhnlich große Spaltöffnungen mit einem Durchmesser von 55—65 mik bedecken zahlreich die Blattfläche. Ferner finden sich einzellige, dickwandige, konische Haare.

Im Querschnitt begegnet man einer Reihe breiter Palissadenzellen.

Den Mittelnerv charakterisiert ein rings um das bastzellfreie Gefäßbündel liegender Kranz von großen Krystallzellen, die auch im Merenchym vorhanden sind. Außerdem ist der Mittelnerv mit Collenchymbelegen versehen.

Die Exemplare waren entnommen dem Herbar. v. Büren und dem botanischen Garten.

Rosa centifolia.

Die Fiederblättchen des unpaarig gefiederten Rosenblattes sind eiförmig, stumpf oder oval, spitz oder kurz zugespitzt, gestielt.

Durch ihre abgerundete, schwach herzförmige Basis, ihre Breite, ihr Nervennetz und den scharf sägezähnigen Rand machen sie eine Unterscheidung vom Theeblatt sehr leicht möglich.

Die großen Sägezähne sind breit, haben eine dreieckige Form und eine feine, leicht abgerundete Spitze. (Fig. 41.) Ein starker Nerv tritt von unten her in den Zahn, verbreitert sich in der Zahnspitze stark pinselförmig. Vom Nervenende aus verlaufen zu beiden Seiten des Zahnnervs zwei bogige, kräftige Randnerven, und längs derselben zeigt sich dann noch je ein zweiter Randnerv. —

Bei einem anderen Exemplar waren die Zähne schlank, spitz, kegelförmig gebaut, in die ein dünnes Nervenende bis gegen die Spitze vordrang. — Charakteristisch sind die der Spitze des Zahnes aufgesetzten Colleteren, welche zahlreich am Blattrande, besonders der untern Blattzähne, vorhanden sind.

Die Epidermiszellen der Oberseite sind polygonal bis schwach wellig verbogen, auch über den Sekundärnerven. — Drusen und Einzelkrystalle findet man spärlich, ebenso Haare, die in eine

stumpfe Spitze endigen, sehr lang und dickwandig und am Rande zahlreicher sind.

Auf der Unterseite besitzen die Epidermiszellen schwachwellige Wandungen. Zahlreiche Spaltöffnungen von ansehnlicher Gröfse mit einem Durchmesser von 33—38 mik. Die Behaarung tritt auf der Unterseite stärker auf, besonders am Mittelnerv, aber auch auf den Nerven und der Fläche sind einzellige Haare zahlreich. Längs der Nerven, über denen die Epidermiszellen gestreckt sind, finden sich zahlreiche Einzelkrystalle, seltener Drusen. — Auf dem Querschnitt lassen sich im oberen Blattgewebe 1—2 Reihen Palissadenzellen erkennen; das von zahlreichen Lücken durchsetzte Schwammparenchym ist mit schön ausgebildeten Oxalateinzelkrystallen erfüllt.

Der Hauptnerv tritt sehr stark nach unten hervor und besitzt ein fächerförmig gebautes Gefäfsbündel, neben welchem sich zuweilen noch ein zweites Bündel zeigt. Auf der Unterseite wird das Bündel von einem unterbrochenen Bastbeleg begrenzt, welchem sich ein aufserhalb des Bündels liegendes Collenchymgewebe anschliefst. Bemerkenswert sind die im Nervenparenchym sich vorfindenden Einzelkrystalle und Drusen, die in reichlicher Menge auf der Unterseite vorhanden sind. Mir stand sowohl frisches als auch Herbarmaterial zur Verfügung.

Lithospermum officinale L.

Die Blätter sind ungestielt, ganzrandig, schmal, lanzettlich, spitz, 6—8 cm lang, bis 15 cm breit. Nur wenige Sekundärnerven setzen sich im spitzen Winkel von etwa 45° an den Hauptnerven an und anastomosieren nahe am Rande zu einem sehr flachen Bogen miteinander. Das Blatt ist leicht kenntlich an den beiderseits befindlichen rauhen Haaren, die sämtlich nach der Blattspitze hingerichtet sind. Sie erscheinen scharf zugespitzt, leicht gekrümmt und werden bis zu 0,6 mm lang. Lange Haare finden sich vornehmlich auf den Nerven der Unterseite und auch am Rande. Besonders ausgezeichnet sind sie durch ihre dicht warzige Cuticula, welche Eigenschaft mehr den derben Haaren der Oberseite zukommt und ferner dadurch, dafs sie einen Cystolithen führen, der durch mineralische Bestandteile (Silicium) inkrustiert zu sein scheint; die das Haar an der Basis rings umgebenden Oberhautzellen sind rosetten-

artig gruppiert und führen auch je einen Cystolithen.[1]) Hie und da findet sich im Blattgewebe ein Einzelkrystall eingelagert.

Die Epidermis der Oberseite besteht aus polygonalen Zellen von kleinem Durchmesser, Spaltöffnungen sind sehr selten.

Auf der Unterseite sind die Zellen wellig buchtig, dünnwandig und schließen reichlich kleine Spaltöffnungen ein. Ueber den Nerven sind die Zellen gestreckt.

Als Prwni česky čaj — erster böhmischer Thee kommt Lithospermum off. in den Handel und dient zur Verfälschung des echten.

Prunus Cerasus L.

Die Blätter sind elliptisch oder eiförmig, kurz zugespitzt, gestielt, etwa 6 cm lang, 3cm breit, am Rande tief gekerbt, oberseits glänzend, beiderseits schwach behaart.

Obwohl nicht zu verkennen ist, daſs die Randzähne eine entfernte Aehnlichkeit mit denen des Thees haben, so bietet uns doch wiederum der Bau der Zähne und deren Nervatur ein durchgreifendes Unterscheidungsmerkmal, welches die Verwechselung mit einem Theeblatte ausschlieſst. Während dort das hyaline Spitzchen einer geradlinigen Narbenfläche aufgesetzt ist, sitzt dasselbe hier einer muldenförmig vertieften Fläche auf. (Fig. 42.)

Ebenso ist die Nervatur sehr charakteristisch und ganz abweichend von der beim Thee beobachteten. In den Zahn tritt schräg von unten her ein starker Nerv ein, sich pinselförmig verbreiternd. Vom Nervenende aus verläuft ein anfangs bogiger, dann ziemlich parallel zum Zahnnerv laufender, kräftiger Randnerv, der mit jenem in anastomosierender Verbindung steht. Auch in der Blattspitze ist ein Unterschied erkennbar. Dieselbe erscheint schwach wellig, vertieft, mit kleinem, aufgesetztem, durchsichtigem Spitzchen.

Die Epidermis der Blattoberseite setzt sich aus polygonalen, unregelmäſsigen, derbwandigen Zellen zusammen, deren Cuticula dicht und sehr zart gestreift ist. Ueber den Nerven sind die Zellen gestreckt. Stomata sind nur wenige vorhanden. Auf den Nerven sitzen in geringer Zahl kurze und lange einzellige, konische Haare mit stark verbreitertem Fuſs und mäſsig scharfer Spitze; lange

[1]) Vergl. auch Tschirch-Oesterle, Anatom. Atlas Taf. 3, Fig. 27.

Haare von etwa 0,65 mm Länge trifft man vornehmlich auf dem Hauptnerv an. Charakteristisch sind die vereinzelt in Oberhautzellen vorkommenden Oxalatdrusen. Die Epidermiszellen der Unterseite sind stark wellig-buchtig, dünnwandig, die Cuticula zeigt relativ grobe Streifung, Stomata sind sehr zahlreich, ebenso kommen Haare von demselben Typus aber meist dünnwandiger und länger in reichlicher Menge vor. — Oxalatdrusen begleiten recht zahlreich die Nerven.

Meine Beobachtungen stellte ich sowohl an Herbarmaterial: Prunus Cerasus, caproniana (Gaud) Nyon, Canton de Vaud, als auch an frischem Material an.

Fraxinus Ornus L.

Die Blätter sind unpaarig gefiedert, jeder Blattstiel trägt mehrere deutlich gestielte, ovale, längliche oder länglich-lanzettliche, mehr oder weniger zugespitzte, stumpfe und gezähnte Blättchen; oberseits dunkel-, unterseits blaſsgrün, sehr dünn. Die Nervatur des Blattes weicht in gewisser Beziehung von der des Theeblattes ab, Die zahlreichen, unter wenig spitzem Winkel vom Hauptnerven abgehenden Sekundärnerven ziehen sich bis nahe an den Blattrand hin, anastomosieren hier bogenförmig miteinander, und aus dem Bogen entspringen zarte Aeste, die dann meist in den Zähnen enden.

Die Blattzähne sind stumpf abgerundet und haben eine dreieckige Form (Fig. 43). Ein dünnes Nervende dringt bis gegen die Spitze vor, von wo aus sich in weitem Abstande vom Zahnnerv ein schwacher Nerv dicht am Rande hinzieht, der mit dem tief unten am Zahnnerv ansetzenden, sich dem Rande stark nähernden, inneren Randnerven anastomosiert. Die von einer grob gestreiften Cuticula überzogene Epidermis der Blattoberseite setzt sich aus groſsen, wellig-buchtigen Zellen mit Spaltöffnungen zusammen.

Auf der Unterseite sind die Oberhautzellen mehr regelmäſsig, wenig wellig, mit zahlreichen Spaltöffnungen versehen. An den Polen desselben treten die zahlreichen Cuticularfalten stark hervor und geben ihnen ein charakteristisches Aussehen. In geringer Anzahl finden sich kurzgestielte Drüsenhaare, welche, in der Flächenansicht betrachtet, aus vielen, zu einer Rosette vereinigten Zellen bestehen.

Das Exemplar entstammte dem Flückiger Herbar. *Ornus* europ. L., *Ornus* europ. Persoon — cultiviert bei Heidelberg.

Fragraria vesca L.

Die grundständigen Blätter sitzen auf langen Stielen, mit eirunden, in's längliche oder rundliche gehenden, grob gesägten Blättchen, alle mit dicht anliegenden, besonders unten seidenartig glänzenden Haaren versehen.

Die Blattzähne sind sehr grofs, schlank, spitz, spitz-dreieckig (Fig. 44). Zu beiden Seiten des Zahnnervs, der am pinselförmig verbreiterten Ende eine deutliche Spaltung zeigt, verlaufen zwei mit ihm anastomosierende Randnerven, längs derselben dann noch je ein zweiter deutlich sichtbar ist. — Zudem tritt noch die Eigentümlichkeit hervor, dafs der oberste Zahn des Blattes meist kleiner erscheint als die Randzähne.

Die Behaarung tritt am Rande und dem Hauptnerv der Unterseite stark hervor, auf der Blattfläche ist sie beiderseitig ziemlich gleichmäfsig. Die Haare sind lang, einzellig und starkwandig.

Ferner sind Köpfchenhaare mit kugligem, einzelligem Köpfchen und mehrgliedrigem Stiel sehr zahlreich über die ganze Fläche verbreitet.

Unter der grobwellige Faltungen zeigenden Cuticula besitzt die Blattfläche auf beiden Seiten polygonale, tafelförmige, über den Nerven gestreckte Epidermiszellen, welche besonders auf der unteren Blattseite zahlreiche Spaltöffnungen umschliefsen, die in der Zahnspitze eine Gruppe bilden. — Oxalatdrusen begleiten sehr zahlreich die Nerven, namentlich die der Unterseite.

Ich verfügte über frisches Material.

Veronica officinalis L.

Die Blätter sind kurz gestielt, verkehrt eirund-elliptisch oder länglich mit stumpfer Blattspitze, am Rand gesägt, auf beiden Seiten behaart, graugrün.

Die Form der verhältnismäfsig kurzen, scharfen Zähne des Randes und die Nervatur erinnert an die vom Thee, doch ist der Unterschied sofort zu erkennen, einerseits an dem Fehlen des hyalinen Spitzchens, andererseits an der Art der Behaarung. (Fig. 45).

Die Haare sind spitz, mehrzellig, in der Regel 4—5 zellig sowohl auf der Fläche, wie am Rande. Die Randhaare zeigen eine geneigte Stellung, zuweilen trifft man hier sehr lange, 6—8 zellige Haare an, die auf den Nerven, speziell dem Hauptnerven zahlreicher sind. Sie sind dicht mit Cuticularwärzchen besetzt, die Wandung ihrer Basalzellen ist gezähnt. Kurzgestielte Drüsenhaare mit grofsem zweizelligem Köpfchen kommen ziemlich reichlich auf beiden Blattseiten vor.

Die Zellen der oberen Epidermis sind wellig polygonal, unterseits wellig buchtig, über den Nerven gestreckt. Die Cuticula der Epidermiszellen zeigt beiderseitig grobe Längsfaltungen. Die Verteilung der Spaltöffnungen ist auf der Unterseite stärker wie auf der Oberseite.

Zur Untersuchung gelangte frisches und Herbarmaterial aus der botanischen Sammlung.

Veronica chamaedrys L.

Die Blätter sind kurzgestielt, die oberen fast sitzend, eirund, am Grunde schwach herzförmig.

Die Blattzähne weichen in ihrem Bau sowohl von den vorigen als auch von denen des Thees erheblich ab. Abgesehen von ihrer Gröfse und der eirunden Gestalt zeigt der Rand tiefe Einschnitte. (Fig. 46.) Auf sehr kleine folgen oft enorm grofse, weit hervortretende. Auch in der Nervatur zeigen sie Abweichungen, indem direkt am pinselförmig verbreiterten Bündelende ein kräftiger Randnerv ansetzt, während derselbe bei Thea etwas tiefer unten am Zahnnerv seine Ansatzstelle hat. Ferner zeigt sich noch ein zweiter äufserer Randnerv.

Die Blattspitze ist breit, abgerundet, stumpf. Bezüglich der Behaarung schliefst sich *V. chamaedrys* der vorigen an. Die Epidermis ist auf beiden Seiten aus wellig buchtigen Zellen zusammengesetzt, im übrigen teilt sie ihre anatomischen Eigenschaften mit *Ver. off.*

Es lagen mir Proben aus der botanischen Sammlung vor.

Crataegus oxyacantha L.

Die Blätter sind umgekehrt eiförmig, langgestielt, 3—5 lappig, eingeschnitten und gesägt, an der Basis keilförmig verschmälert.

Der ganz andere Bau der Sägezähne macht eine Verwechslung mit denen des Thees unmöglich. Spitze, etwas scharf hervortretende Zähne wechseln mit kleineren ab. (Fig. 47.)

Ein kräftiger Nerv tritt von unten her in den Zahn, an dessen pinselartig verbreiterter Spitze sich die Randnerven unter spitzem Winkel ansetzen, die durch fast rechtwinklig sich an den Zahnnerv ansetzende Anastomosen mit letzterem in Verbindung stehen.

Trichome sind nur äufserst schwach ausgebildet. Auf dem Hauptnerven seltener, auf den Seitennerven sind einige, spitze, lange, einzellige, dickwandige Haare anzutreffen; der Rand ist fast unbehaart, nur ganz vereinzelt findet sich mitunter ein langes Haar.

Reichlich ist das Vorkommen von Drusen und Einzelkrystallen n Form von Octaedern, Rhomboedern und Tafeln mit Ueberwiegen der Einzelkrystalle in den Nerven, besonders der Unterseite.

Die Epidermiszellen der Oberseite sind polyedrisch, ihre Cuticula dicht und sehr zart gestreift. Stomata sind zahlreich.

Auf der Unterseite sind die Oberhautzellen wellig buchtig, Spaltöffnungen kommen sehr zahlreich vor. Die Cuticula zeigt grobe Längsstreifung.

Die Beobachtungen wurden an Exemplaren aus dem Schweizer Herbar. angestellt.

Populus nigra L.

Die Blätter sind dreieckig-eirund, zugespitzt, glatt, hellgrün, mit rötlichen, an beiden Enden verdickten Stielen, am Rande bogenförmig gesägt.

Die etwas einwärts gekrümmten Sägezähne sind als abgerundete, stumpfe Zotten entwickelt (Fig. 48), zeigen grosse Aehnlichkeit mit denen von *Salix alba,* doch übertreffen sie diese bedeutend an Gröfse und durch ihre kräftig entwickelten Nerven, welche einen anderen Verlauf in denselben nehmen. Ein starker Nerv tritt schräg von unten in den Zahn und verbreitert sich pinselförmig. Von ihm zweigt ein kräftiger Randnerv ab, welcher wiederum einen nur kurzen Ast nach der Zahnspitze entsendet, welche 2—4 Wasserspalten trägt. Haare fehlen.

Die Epidermis ist beiderseits aus polygonalen, über den Nerven gestreckten Zellen mit Spaltöffnungen gebildet, die auf der Unterseite zahlreicher sind.

Für die Untersuchungen diente Herbarmaterial.

Platanus orientalis L.

Die Blätter sind gestielt, haben 15—25 cm Länge und Breite, auf der Oberfläche dunkelgrün, auf der Unterseite weißfilzig. Die Blattform variert sehr, die kleineren sind gelappt, die drei mittleren Lappen groſs, am Rande scharf gezähnt.

Wegen der ziemlich starken Behaarung muſsten die Haare mittels eines Scalpells entfernt werden, nachdem man die Blätter vorher einige Zeit lang mit Wasser gekocht hatte.

Die groſsen Randzähne treten scharf hervor (Fig. 49) und reihen sich bogenförmig aneinander, auf sehr kleine folgen oft enorme groſse, ihre Spitze endigt in ein lappenförmiges Gebilde. Ein kräftiger Nerv durchzieht den Zahn, verbreitert sich pinselförmig in der Spitze, in welcher 1—3 Wasserspalten liegen. Dicht unter dem pinselförmigen Bündelende setzen die beiderseitigen Randnerven an und anastomosieren mit dem Zahnnerv.

Charakteristich sind die mehrfach verzweigten Sternhaare beider Blattseiten, die die untere als weiſser Filz bedecken. Die quirligen Ansatzstellen derselben wiederholen sich viermal, die Anzahl der Sternarme beläuft sich auf 2—9. Ferner bedecken kleine kurzgestielte Drüsenhaare mit einzelligem Köpfchen in reichlicher Menge die untere Blattseite, namentlich die Nerven, auf der oberen sind sie nur vereinzelt anzutreffen.

Die Nerven werden begleitet von Drusen, besonders auf der Unterseite.

Die Epidermis ist beiderseits aus polygonalen bis wellig-polygonalen Zellen gebildet; auf der Unterseite liegen Spaltöffnungen. Die Cuticula zeigt grobe Längsfaltungen.

Die Beobachtungen wurden an frischem Material gemacht.

Quercus pedunculata Ehrh.

Die Blätter sind kurz gestielt, fast sitzend, länglich verkehrteiförmig, am Grunde tief-ausgerandet, buchtig, mit abgerundet-

stumpfen, unbespitzten Lappen (Fig. 50), oben hochgrün, glänzend, unten graugrün. Sehr häufig zeigt der oberste Lappen des Blättchens einen tiefen Spalt, welche Eigentümlichkeit sich auch bei der Theeblattspitze zeigte.

Die Blattfläche erscheint makroskopisch kahl, nur mit Hilfe des Mikroskops erkennt man kurzgestielte, einzellige Köpfchenhaare oder zweigliedrig-gestielte mit mehrzelligem, durch senkrecht stehende Querwände geteilte Köpfchen zahlreich auf beiden Seiten, besonders den Nerven.

Auch macht sich das Vorkommen von Drusen und Einzelkrystallen merklich. Drusen liegen zerstreut auf beiden Blattseiten, reichlicher unterseits, Einzelkrystalle begleiten mehrreihig die Nerven.

Die von einer gestreiften Cuticula überzogene Epidermis besteht auf beiden Flächen aus polygonalen Tafelzellen mit geringem Durchmesser, über den Nerven sind sie gestreckt. — Spaltöffnungen finden sich nur unterseits und so zahlreich, daſs die ganze Fläche wie aus ihnen zusammengesetzt erscheint.

Es stand mir frisches Material zur Verfügung.

Zusammenfassung der Resultate.

Die wesentlichsten Resultate der vorstehenden Arbeit lassen sich folgendermaſsen kurz zusammenfassen.

Die von Tschirch in dem anatomischen Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde (herausgegeben von Tschirch und Oesterle) ausgesprochene Ansicht, daſs es möglich sei,

1. Verwechselungen und Verfälschungen von offizinellen Blättern durch Heranziehung des Baues des Blattrandes und der Blattzähne bezw. der Blattspitze, sowie der Nervatur der letzteren zu erkennen, sowie ferner
2. aus dem Bau und der Nervatur der Blattzähne Anhaltspunkte für die Verwandtschaft in ihrer Stellung zweifelhafter Kulturvarietäten bez. Arten zu gewinnen

hat sich bestätigt gefunden. Besonders Form und Nervatur der Zähne ist ein gutes diagnostisches Hilfsmittel, welches nur dann zweifelhafte Resultate ergiebt, wenn die Zähne wenig hervortreten, oder bei sehr nahe verwandten Arten gleichgestaltet sind.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Tschirch, sage ich hiermit für die freundliche Unterstützung und Belehrung, die er mir gütigst bei der Ausführung dieser Arbeit zu Teil werden liefs, meinen tiefgefühlten Dank.

Erklärung der Abbildungen.

Fig. 1 Blattzähne von Menth. piperita
„ 2 „ „ „ crispa.
„ 3 „ „ „ aquatica.
„ 4 „ „ „ viridis.
„ 5 „ „ „ „ Spearmint.
„ 6 „ „ „ sylvestris.
„ 7 „ „ „ arvensis.
„ 8 „ „ „ „ japonica.
„ 9 „ „ „ „ „ wild.
„ 10 „ „ „ rotundifolia.
„ 11 Blattspitzen von Artemisia Absinth.
„ 12 „ „ „ vulgaris.
„ 13 „ „ „ „
„ 14 „ „ „ cina.
„ 15 „ „ „ „
„ 16 Blattzähne von Digital. purpur.
„ 17 „ „ „ grandiflor.
„ 18 „ „ „ ambigua.
„ 19 „ „ Salvia Sclarea.
„ 20 „ „ Verbascum nigrum.
„ 21 „ „ „ phlomoides.
„ 22 „ „ „ Lychnitis.
„ 23 „ „ „ Thapsus.
„ 24 „ „ „ thapsiforme.
„ 25 „ „ Conyza squarrosa.
„ 26 „ „ Teucrium Scorodonia.
„ 27 „ „ Piper angustifol.
„ 28 Blattspitzen von Conium maculat.
„ 29 „ „ Aethusa Cynapium.
„ 30 „ „ Cicuta virosa.
„ 31 „ „ Anthriscus sylvestr.
„ 32 „ „ Chaerophyll. bulbos.
„ 33 „ „ „ temulum.
„ 34 Blattzähne von Thea Bohea.
„ 35 „ „ Epilobium angustifol.
„ 36 „ „ Salix alba.

Fig. 37 Blattzähne von Salix pentandra.
„ 38 „ „ Ulmus campestris.
„ 39 „ „ Prunus spinosa.
„ 40 „ „ Sambucus nigra.
„ 41 „ „ Rosa centifolia.
„ 42 „ „ Prunus Cerasus.
„ 43 „ „ Fraxinus Ornus.
„ 44 „ „ Fragaria vesca.
„ 45 „ „ Veronica offic.
„ 46 „ „ „ chamaedrys.
„ 47 „ „ Crataegus oxyacantha.
„ 48 „ „ Populus nigra.
„ 49 „ „ Platanus orientalis.
„ 50 Blattlappen von Quercus pedunculata.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

17. Die oblito-schizogenen Sekretbehälter der Myrtaceen.

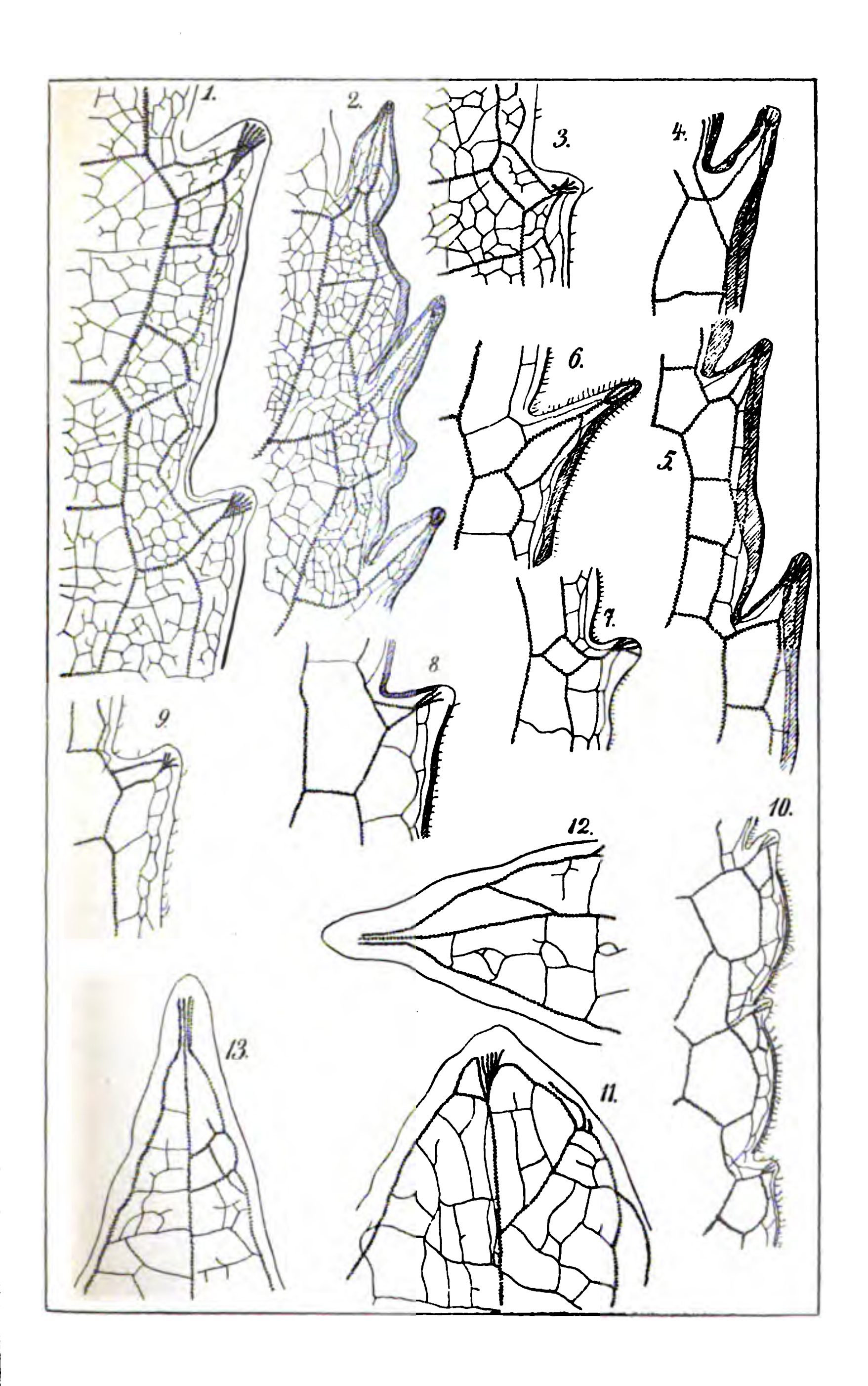
Von Dr. G. Lutz.

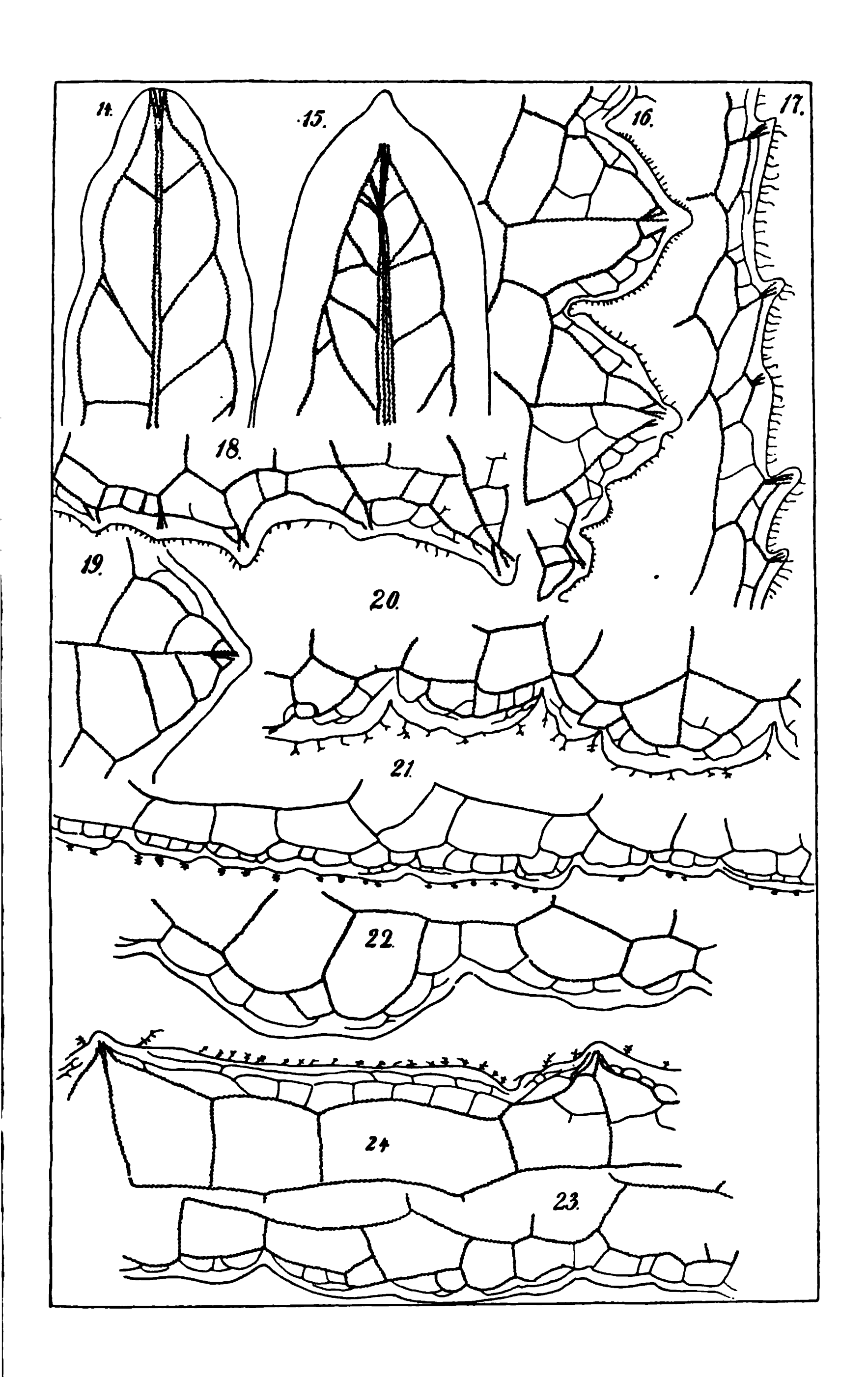
(Eingegangen am 10. XII. 1895).

Da in jüngster Zeit verschiedene Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut in Bern über die chemische Konstitution der Pflanzensekrete, besonders die Harze, veröffentlicht wurden, möge es gestattet sein, über den Ort der Bildung der Sekrete, nämlich über die Sekretbehälter wenigstens einer Familie hier kurz zu berichten.

Bevor ich zu den Resultaten meiner speziellen Untersuchungen der für die Pharmakognosie so wichtigen Myrtaceen-Sekretbehälter übergehe, sollen hier zur näheren Orientierung einige Bemerkungen über die Sekretbehälter im Allgemeinen Platz finden.

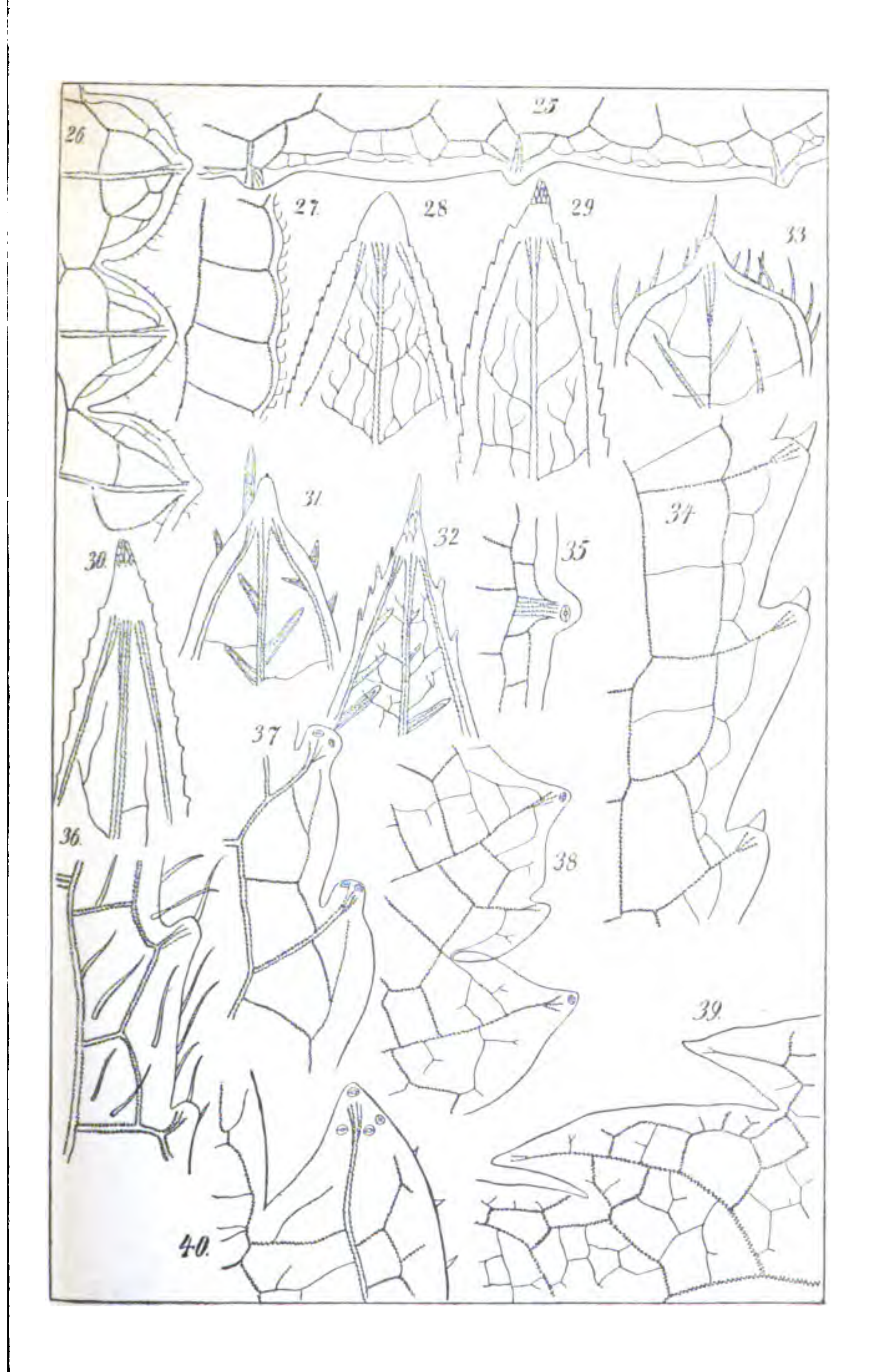
Hinsichtlich des Standpunktes lassen sich deutlich zwei grofse Gruppen von Sekretbehältern unterscheiden; einmal sind es diejenigen, welche unter dem Namen „Drüsen“ bei Mentha, bei Cannabis, bei Humulus, genügend bekannt sind und die sich dadurch


1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.
11.
12.
13.

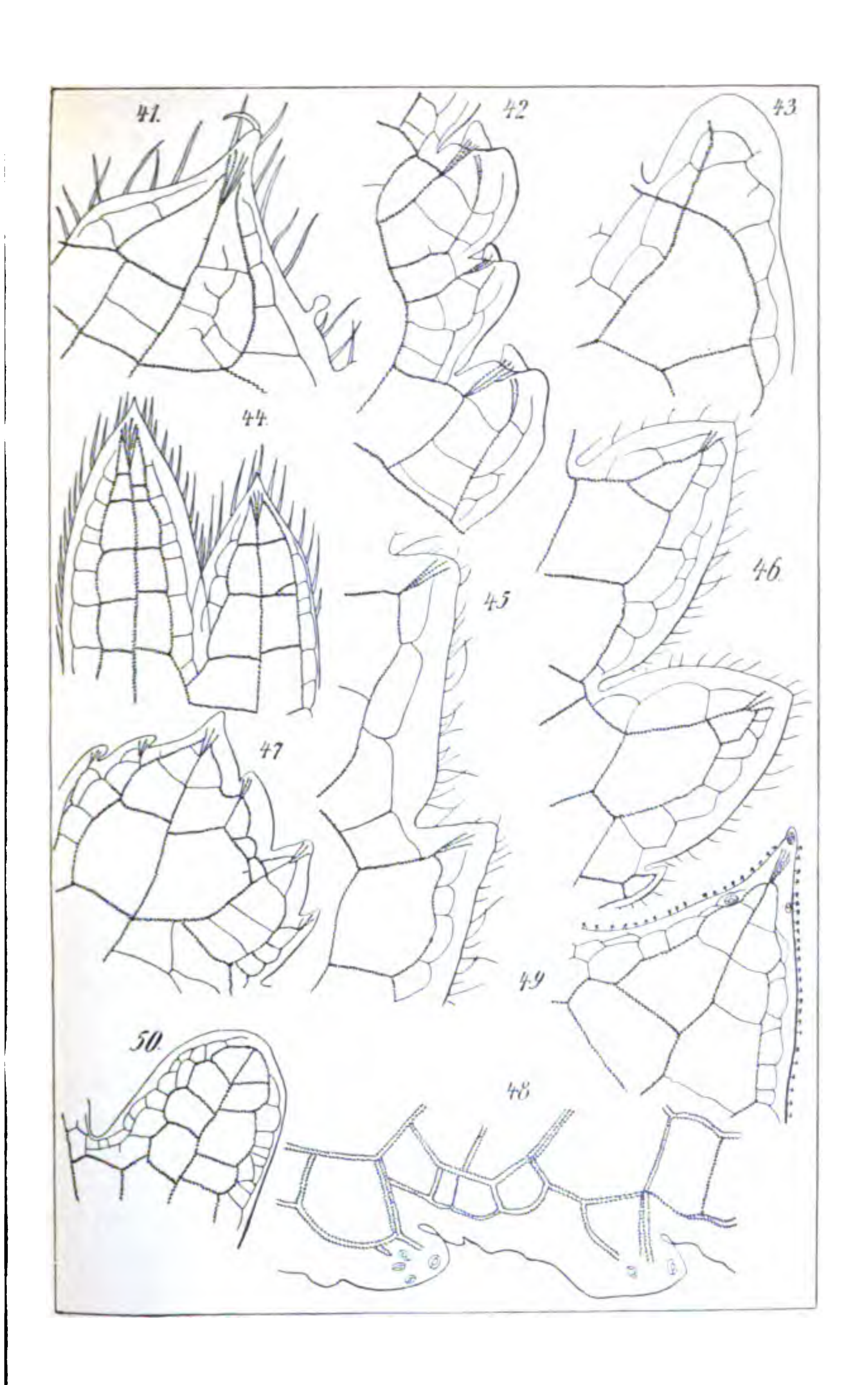


14.
15.
16.
17.
18.
19.
20.
21.
22.
24
23.




25
26
27
28
29
33
31
32
35
34
30
37
36
38
39
40





41.
42
43.
44.
45
46.
47
48
49
50.

auszeichnen, dafs sie, aus einer Epidermiszelle entstanden, nach aufsen hin auswachsen. Die zweite Gruppe, und gerade mit dieser werden wir uns eingehender befassen, nehmen ihren Ursprung zwar meistens auch in den Epidermiszellen, entwickeln sich aber subepidermal, so dafs der entwickelte Behälter in dem Merophyll des Blattes bez. des Innern des Sprosses oder Reproduktionsorgans zu liegen kommt. Endlich entstehen Sekretbehälter auch im Innern des Gewebes.

Je nach der Art ihrer Entstehung unterscheidet man bis jetzt drei Gruppen der Sekretbehälter.

1. Schizogene Sekretbehälter, d. h. solche, welche durch Auseinanderweichen ursprünglich verbundener Zellen entstehen.

2. Lysigene, solche, die sich durch Auflösen, resp. Zerreifsen der Membranen einer Gruppe von Zellen bilden.

3. Schizolysigene, entstanden durch Kombination beider ersteren Entstehungsarten, indem zuerst ein Auseinanderweichen und sodann die Auflösung der betreffenden Zellen erfolgt.

Nun hatte aber Tschirch schon früher die Erfahrung gemacht, dafs die Sekretbehälter der Myrtaceen eigentlich in keine der drei oben genannten Gruppen passen, sondern ganz eigentümliche, bis jetzt noch nicht näher bekannte Verhältnisse aufweisen und deshalb unternahm ich auf seine Anregung hin und unter seiner Leitung die Untersuchung gerade dieser Familie.

Einzelne Myrtaceen wurden zwar schon früher untersucht, von Höhnel, Frank, Leblois und anderen, doch waren die gefundenen Resultate sehr verschieden und die Untersuchungen zu wenig umfassend, als dafs etwas Allgemeines über die ganze Familie hätte festgestellt werden können.

Nachdem wir nun einige 20 der durch Vorkommen, Aussehen und andere Verhältnisse verschiedensten Pflanzen der Familie der Myrtaceen bezüglich ihrer Sekretionsorgane entwickelungsgeschichtlich und vergleichend-anatomisch untersucht haben und dabei fast überall auf übereinstimmende Thatsachen gestofsen sind, die aber mit denen keiner der drei oben genannten Gruppen von Sekretbehältern übereinstimmen, sahen wir uns gezwungen, einen neuen vierten Typus aufzustellen. Wir nennen diese Behälter oblito-schizogene Sekretbehälter. Um diesen Namen

zu rechtfertigen, müssen wir den Entwicklungsgang des Behälters irgend einer Myrtacee genauer ins Auge fassen.

Gewöhnlich finden wir die ersten Anlagen der Sekretbehälter nur in den jüngsten Knospenblättchen und im Vegetationskegel selber. Meistens ist es eine etwas größere Epidermiszelle, welche nach außen ein wenig vorgewölbt ist. Diese teilt sich durch eine Tangentialwand in zwei Zellen, eine obere kleinere und eine untere größere; bald bemerkt man in der untern Zelle einen feinkörnigen Inhalt, der sie deutlich von allen umliegenden unterscheiden läßt. Diese Zelle teilt sich nun durch Quer- und Längswände, zuerst in vier, später in mehr Tochterzellen. Schon früh weichen diese Tochterzellen auseinander und lassen einen kleinen Interzellularraum frei. Es ist also bis dahin ein rein schizogener Vorgang. Nun bildet sich an den Zellen, welche den Interzellularraum umgeben und die man die Secernierungszellen nennt, entweder in Form von Kappen, oder als kontinuierlicher Beleg der sog. „resinogene Beleg!“ [1]) Es ist dies eine schleimhaltige, körnige Masse. In ihr ist der Ort der Sekretbildung zu suchen. In den Secernierungszellen selber wird niemals Sekret gebildet, das durch Diffusion in den Interzellularraum gelangen würde, wie man früher annahm, sondern die Secernierungszellen erzeugen in erster Linie den Beleg und dieser erst das Sekret. Indem nun der Behälter sich weiter entwickelt, das Sekret in den Interzellularraum sich ergießt, fangen die Secernierungszellen an zu obliterieren, und vergrößern den Interzellularraum auf die Weise. Es ist also die weitere Entwicklung nicht lysigen. In späteren Stadien der Sekretbehälter verkorken dann die Secernierungszellen oft und die Behälter der Myrtaceen unterscheiden sich also auch hierdurch von den schizogenen Gängen anderer Pflanzenfamilien. In dem Maße, wie das Sekret an Menge zunimmt, schwindet der resinogene Beleg und bei fertig gebildeten Behältern sind die Interzellularräume vollständig mit Sekret gefüllt und die resinogenen Belege sind verschwunden.

Wir sehen also aus dieser kurzen Beschreibung der Entwicklung dieser Sekretbehälter, daß die Genesis wohl schizogen ist, dann aber der Behälter sich weder rein schizogen noch lysigen weiter ausbildet, wohl aber das Secernierungsepithel der Regel nach verkorkt und obliteriert.

---

[1]) Tschirch, Ber. d. Deutsch. botan. Ges. 1893.

So ist der allgemeine Charakter der Sekretbehälter, der Myrtaccen. Interessant sind aber einige Abnormitäten, bei Tristania laurina, bei Pimenta acris und bei Eucalyptus citriodora.

Die Sekretbehälter bei Tristania laurina zeichnen sich nämlich dadurch aus, dafs sie niemals einen resinogenen Beleg haben und auch kein Oel produzieren. Die Entwicklung des Behälters ist auch schizogen, die Secernierungszellen aber obliterieren nicht, verkorken auch nicht, sondern bleiben in allen Entwicklungsstadien mit einem geschichteten, wasserlöslichen Schleim erfüllt.

Eucalyptus citriodora zeigt in ihren Blättern eine ausgesprochene Heterophyllie, wie es ja bei den Eucalypten überhaupt nicht selten ist. Diese Verschiedenheit der Blätter ist aber hier nicht nur durch die äufsere Form ausgeprägt, sondern erstreckt sich auch auf die Sekretbehälter. Bei der einen Art von Blättern sind diese nämlich ganz normal. Die Anfangsstadien der Sekretbehälter bei den andern Blättern sind es auch, aber bald schon werden sie über die Epidermis des Blattes emporgehoben und kommen dann in Ausstülpungen zu liegen, die oft eine beträchtliche Länge erreichen und dem Blatt eine rauhe Oberfläche verleihen.

Bei Pimenta acris, wo die Sekretbehälter durch vermehrte Teilung der Epidermalzellen mehr ins Innere des Blattes gerückt werden, können wir in allen Fällen einen eigentümlichen Kanal konstatieren, der von der Oberfläche des Blattes bis an den Sekretbehälter hinführt, mit diesem jedoch nicht in offener Verbindung steht. Die Mündung dieses Kanales an der Blattoberfläche ist durch zwei besonders grofse, starkwandige Epidermiszellen begrenzt.

Da die Sekretbehälter sehr frühzeitig, nämlich schon in der Knospe, also zu einer Zeit gebildet werden, wo die Pflanze das ihr zur Verfügung stehende Material für die Bildung neuer Gewebe nötig braucht, da sie ferner im Lauf der Vegetation, einmal gebildet, keine weitere Veränderung erleiden, so ist wohl kaum anzunehmen, dafs wir in dem Sekrete nur Auswürflinge des normalen Stoffwechsels vor uns haben, sondern man mufs annehmen, dafs das Oel für einen besondern Zweck eigens gebildet wird und der Pflanze also wohl einen biologischen Nutzen bringt.

Eine von Tafeln begleitete ausführliche Arbeit über vorstehende Untersuchungen wird im Botan. Centralblatt erscheinen.

Ueber einige Abkömmlinge der Glycolsäure.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 26. I. 1896.)

Glycolsaures o. Anisidin. Dieses Salz entsteht beim Vermischen äquimolekularer Mengen krystallisierter Glycolsäure und o. Anisidin beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Zur schnelleren Auflösung der Säure gibt man etwas Alkohol zu. Das Salz scheidet sich aus der sehr konzentrierten Lösung in Form eines gelben harten Krystallkuchens aus, welcher beim Aufstreichen auf Thon die Färbung so gut wie vollkommen verliert. Zur weiteren Reinigung wurde das Salz nochmals aus wenig warmem Sprit umkrystallisiert. Es bildet fast farblose langgestreckte sechsseitige Tafeln, welche an der einen Endfläche meist vollkommener ausgebildet sind wie an der anderen und ist auch in kaltem Wasser leicht löslich. In Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. löst es sich mit schmutzig violetter Farbe. Das Salz schmilzt bei 77—78° und besitzt einen stark brennenden nachhaltigen Geschmack.

0,2015 g Substanz lieferten 0.4000 g CO_2 und 0,1222 g H_2O

Berechnet: $C_9H_{13}NO_4$	Gefunden:
C = 54,27 Proz.	54,14 Proz.
H = 6,53 „	6,74 „

Glycolsaures o. Anisidid. Diese Verbindung entsteht bei 5 stündigem Erhitzen eines Gemisches von 1 Teil krystallisierter Glycolsäure mit 1½ Teilen o. Anisidin im Oelbade auf 150 — 160°. Sie ist in heißem Alkohol und Methylalkohol leicht löslich und krystallisiert aus letzterem bei Zugabe von einigen Tropfen niedrig siedenden Petroläthers in kleinen silberglänzenden Blättchen. In kaltem Wasser ist sie kaum löslich. Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge wird sie leicht in die Komponenten gespalten. Sie schmilzt bei 102 — 103°.

0,1898 g Substanz lieferten 0,415 g CO_2 und 0,1074 g H_2O

Berechnet: $C_9H_{11}NO_3$	Gefunden;
C = 59,67 Proz.	59,63 Proz.
H = 6,08 „	6,29 „

Glycolsaures p. Anisidin. Das Salz wurde in derselben Weise wie der oben erwähnte Abkömmling des o. Anisidins

bereitet. Es ist in Wasser und namentlich in warmem Alkohol leicht löslich und krystallisiert aus letzterem in langen asbestähnlichen, leicht verwachsenden Nadeln, welche bei 85—86° schmelzen und sauer schmecken. Wird das Salz zwei Stunden hindurch auf 135° erhitzt, so verliert es über 50 Prozent an Gewicht. Werden Krystalle des Salzes auf einem Uhrglase mit Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. übergossen, so entsteht eine blaue Lösung. Die Farbe schlägt rasch in Violett um, geht auf Zusatz von Wasser erst in Rosa über und verblaſst als dann.

0,227 g Substanz lieferten 0,4502 g CO_2 und 0,1371 g H_2O.

Berechnet: $C_9H_{13}NO_4$	Gefunden:
C = 54,27 Proz.	54,09 Proz.
H = 6,53 „	6,71 „

Glycolsaures p. Anisidid. Die Darstellung dieser Substanz geschah nach der bei der isomeren Verbindung angegebenen Vorschrift. Die beim Abkühlen schnell krystallinisch erstarrende Schmelze wurde in heiſsem Sprit gelöst, aus welchem sich das p. Anisidid in langen weichen Nadeln in so voluminöser Form ausscheidet, daſs das Lösungsmittel anscheinend ganz verschwindet. Das Glycolsäure p. Anisidid schmilzt bei 97°. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in warmem Methylalkohol leicht löslich und krystallisiert aus diesem ganz so wie das weiter unten beschriebene Glycolsäure p. Phenetidid, so daſs beide Körper in trocknem Zustande leicht miteinander verwechselt werden können. In Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. löst es sich mit gelbroter Farbe leicht auf. Die Farbe geht schnell in Gelb über. Setzt man Wasser zur Lösung, so fallen weiſsgelbe Flocken heraus.

0,1836 g Substanz lieferten 0,4017 g CO_2 und 0,1000 g H_2O.

Berechnet: $C_9H_{11}NO_3$	Gefunden:
C = 59,67 Proz.	59,67 Proz.
H = 6,08 „	6,05 „

Glycolsäure p. Phenetidin. Die Glycolsäure löst sich in der molekularen Menge p. Phenetidin beim Erwärmen auf dem Wasserbade leicht auf, doch erweist sich bei der Darstellung des Salzes die Beigabe von etwas Alkohol nützlich. Das Salz scheidet sich aus Alkohol in massiven, durchscheinenden, verwachsenen

Krystallen, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind, sauer und brennend schmecken und bei 95—96° schmelzen. Eine Probe des Salzes verlor bei zweistündigem Erhitzen auf einem Uhrglas auf 135° 45 Proz. an Gewicht. Werden Krystalle desselben mit Salpetersäure von 1,48 spez. Gewicht übergossen, so fliefsen von denselben erst violett gefärbte, bald blau werdende Streifen ab, die aber bald verblassen, so dafs die Säurelösung schliefslich nur ganz schwach violetten Stich hat.

0,1514 g Substanz lieferten 0,3128 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.

Berechnet: $C_{10}H_{15}NO_4$	Gefunden:
C = 56,34 Proz.	56,34 Proz.
H = 7,04 "	7,06 "

Glycolsäure p. Phenetidid. Dieser Körper wurde in derselben Weise bereitet, wie bei dem entsprechenden Anisid angegeben worden ist. Er ist in kaltem Wasser nicht löslich, wird aber beim längeren Erhitzen mit wässriger Lauge in die Komponenten gespalten. Er krystallisiert aus heifsem Alkohol oder Methylalkohol in langen, weichen, weifsen, sich verfilzenden Nadeln, welche bei 159—160° schmelzen und in Salpetersäure von 1,48 spez. Gewicht mit gelbroter, gelb werdender Farbe löslich sind. Wird das Phenetidid mit verdünnter Natronlauge fast bis zum Kochen erhitzt, dann Benzoylchlorid zugegeben und geschüttelt, so entsteht ein Abkömmling der benzoylierten Glycolsäure. Da dieser aber durch die Einwirkung der Lauge partiell wieder zerlegt wird, so ist mir seine Reindarstellung nicht gelungen. Jedoch lassen die Eigenschaften des Produktes beim Erhitzen, wobei Bensoesäure entweicht, sein Verhalten bei vorsichtiger Behandlung mit warmer, verdünnter Natronlauge, wobei Benzoesäure gelöst und die Muttersubstanz regeneriert wird, an der mitgeteilten Auffassung der Natur des Produktes keinen Zweifel aufkommen.

0,1975 g Substanz lieferten 0,4445 g CO_2 und 0,1225 g H_2O.

Berechnet: $C_{10}H_{13}NO_3$	Gefunden:
C = 61,54 Proz.	61,38 Proz.
H = 6,67 "	6,87 "

Darmstadt, 25. Januar 1896.

Chem.-Techn. Labor. (Privat).

Einwirkung der Bernsteinsäure auf p-Amidophenol und dessen Aether[1] (Pyrantin).

Von Arnaldo Piutti.

(Eingegangen den 31. Dezember 1895.)

Vor zwei Jahren veröffentlichte ich[2]) eine vorläufige Mitteilung über die Einwirkung zweibasischer Säuren und ihrer Anhydride auf p-Amidophenol und die entsprechenden Aether, und zwar in Fortsetzung älterer Arbeiten[3]) über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amide und Amidophenole.

In diesem Falle war jedoch der Zweck der Arbeit nicht nur derjenige, den Verlauf der Reaktion zu studiern, sondern auch Substanzen herzustellen, welche eventuell in der Praxis mit Vorteil jene Monosubstitutionsderivate des p-Amidophenetols und p-Amidophenmethols (Phenacetin, Methacetin) ersetzen könnten, für welche die Unlöslichkeit in Wasser, das Unvermögen Salze zu bilden und vor allem die zu tief eingreifende Wirkung auf das Haemoglobin des Blutes beklagt worden waren.

Daher bringe ich in dieser Abhandlung nach der chemischen Beschreibung der mit Bernsteinsäure erhaltenen Derivate die Schlufsfolgerungen der seither ausgeführten Versuche bei über die physiologische Wirkung und über die Umwandlung im Organismus, und zwar für p-Aethoxyphenylsuccinimid (Pyrantin) und p-Aethoxyphenylsuccinaminsäure in Form des Natriumsalzes (lösliches Pyrantin), welche weitgehend untersucht und als den Vorhersehungen entsprechend befunden worden sind.

Die aus dem p-Amidophenole erhaltenen Bernsteinsäurederivate waren die folgenden:

1. p-Oxyphenylsuccinimid (Succinyl-p-amidophenol vom Schmelzpunkt 275—276°.

$$C_6H_4{<}^{OH}_{N-C_2O_2-C_2H_4}$$

2. p-Oxyphenylsuccinaminsäure vom Schmelzpunkt 171—172°.

$$C_6H_4{<}^{OH}_{NH-CO-C_2H_4-CO\,OH}$$

---

[1]) Uebersetzung einer im „Archivio Internazionale delle Scienze medico chirurgiche", Heft VIII. August 1895 erschienenen Abhandlung.

[2]) Rendiconti della Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli 32 (1893) 89.

[3]) Gazzetta chimica italiana 16 (1886) 251.

3. *p-Methoxyphenylsuccinimid* (Succinyl-p-amidophenmethol) vom Schmelzpunkt 162—163°.

$$C_6H_4<{O-CH_3 \atop N-C_2O_2-C_2H_4}$$

4. *p-Methoxyphenylsuccinaminsäure* vom Schmelzpunkt 156—157°.

$$C_6H_4<{OCH_3 \atop NH-CO-C_2H_4-COOH}$$

5. *p-Aethoxyphenylsuccinimid* (Succinyl-p-amidophenetol) vom Schmelzpunkt 154—155°.

$$C_6H_4<{OC_2H_5 \atop N-C_2O_2-C_2H_4}$$

6. *p-Aethoxyphenylsuccinaminsäure* vom Schmelzpunkt 160—161°.

$$C_6H_4<{OC_2H_5 \atop NH-CO-C_2H_4-COOH}$$

I.

Derivate des p-Amidophenols.

1. *p-Oxyphenylsuccinimid* $C_{10}H_9NO_3 = C_2H_4<{CO \atop CO}>N-C_6H_4OH$.

Darstellung. Aus Bernsteinsäure und p-Amidophenol. Man erhitzt die beiden Substanzen in äquimolekularen Mengen im Schwefelsäure- oder Sandbade. Bei 140° beginnt das Schmelzen der Masse, welches bei 150° ein vollständiges ist. Dabei entweicht Wasserdampf. Bei 170° erstarrt die Masse krystallinisch und mit stark brauner Farbe. Man löst sie in siedender Essigsäure, entfärbt mit Tierkohle und läßt krystallisieren.

Eigenschaften. Glänzende, farblose bis aschgraue, bei 275—276° schmelzende Prismen, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Essigsäure.

Analysenresultate.

	Substanz		0,2392 g.	
Gefunden	CO_2		0,5520 „	
	H_2O		0,1028 „	also
C	gefunden	62,93	berechnet	62,82 Proz.
H	„	4,77	„	4,71 „

2. *p-Oxyphenylsuccinaminsäure,*

$$C_2H_4<{COOH \atop CO-NH-C_6H_4OH.}$$

Darstellung. Man erhält sie durch Erhitzen des soeben besprochenen Imides mit wässeriger Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kaliumsalzes mit Salzsäure.

Eigenschaften. Die Säure ist löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Sie krystallisiert aus siedendem Wasser und

wird gewöhnlich von stark brauner Fabe erhalten. Die Entfärbung mit Tierkohle gelingt nicht vollständig. Aus der verdünnten wässerigen Lösung setzen sich nach längerer Zeit hübsche, farblose Krystalle ab. Die Säure schmilzt bei 171—172°.

Acidimetrische Bestimmung.

Substanz	0,2137 g	
$^1/_{10}$-Na OH	10,1 ccm,	also
gefunden 18,96	berechnet 19,14 Proz.	

Salze. Die Alkalisalze dieser Säure sind sehr leicht in Wasser löslich. Aus ihnen werden durch doppelte Umsetzung die anderen Salze erhalten. Auch das Baryumsalz ist ziemlich leicht in Wasser löslich. Das Bleisalz wird von heifsem Wasser aufgenommen, aus welchem es in schönen glänzenden Blättchen krystallisiert. Das Silbersalz erscheint aus heifsem Wasser in Prismen. Das Kupfersalz ist völlig oder nahezu unlöslich in heifsem Wasser und erleidet bei längerem Kochen eine Reduktion. Von verdünnten Mineralsäuren wird es sehr leicht aufgenommen.

II.

Derivate des p-Amidophenmethols (p-Anisidin).

1. p-Methoxyphenylsuccinimid,

$$C_{11}H_{11}NO_3 = C_2H_4<^{CO}_{CO}>N\text{-}C_6H_4OCH_3$$

Darstellung.

a) Aus salzs. p-Amidophenmethol. Man erhitzt 159,5 Teile dieses Körpers mit 118 Teilen Bernsteinsäure auf 190°. Die resultierende braunrote Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt, wird aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute erreicht fast die theoretische.

b) Aus Methacetin. 165 Teile des letzteren werden mit 118 Teilen Bernsteinsäure auf 240° erhitzt, bis keine Essigsäure mehr entweicht, worauf man mit siedendem Alkohol aufnimmt und durch Erkalten krystallisieren läfst. Auch hier wird eine fast theoretische Ausbeute erzielt.

Eigenschaften. Farblose oder schwach gefärbte, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 162—163°, namentlich in der Hitze in Alkohol und Essigsäure löslich, fast unlöslich in Wasser und Aether.

Analyse.	Substanz	0,2101 g	
Gefunden	CO_2	0,4968 „	
„	H_2O	0,0970 „	also
C	gefunden 64,48	berechnet 64,33	Proz.
H	„ 5,12	„ 5,36	„

2. p-Methoxyphenylsuccinaminsäure,

$$C_2H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\CO-NH-C_6H_4-O\,CH_3\end{matrix}\right.$$

Eigenschaften. Diese Säure, welche in analoger Weise wie das entsprechende Derivat des p-Amidophenols gewonnen wird, ist löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Aus heifsem Wasser wird sie in kleinen farblosen oder gelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt 156—157° erhalten.

Ihre Salze verhalten sich wie diejenigen der Oxyphenylsuccinaminsäure.

Acidimetrische Bestimmung.

	I.	II.
Substanz	0,1492	0,1696 g
$^1/_{10}$-Na OH verbraucht	6,8	7,68 ccm

Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet:
18,21	18,17	17,93 Proz.

III.

Derivate des p-Amidophenetols (p-Phenäthidin).

1. *p-Aethoxyphenylsuccinimid (Pyrantin),*

$$C_{12}H_{13}NO_3 = C_2H_4\!\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle\!N - C_6H_4 - OC_2H_5$$

Darstellung.

a) Aus salzs. p-Amidophenetol:

173,5 Teile dieses Chlorhydrates und 118 Teile Bernsteinsäure werden in fein gepulvertem Zustande auf 180—190° erhitzt, bis kein Wasser und keine Salzsäure mehr entweichen. Es resultiert eine dunkelrote Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Produkt wird aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist beinahe die theoretische.

b) Aus Phenacetin:

179 g Phenacetin werden mit 118 g Bernsteinsäure auf dem Sandbade erhitzt, wobei schon unterhalb 100° die Masse in's

Schmelzen kommt und bei 160° vollständig in eine kaum gelbgefärbte Flüssigkeit übergegangen ist. Oberhalb dieser Temperatur beginnt die Entwickelung von Essigsäure, welche bei etwa 200° eine reichliche ist. Man läfst die Temperatur langsam bis auf 245 steigen und erhält sie dort, bis keine Essigsäure mehr entweicht. Das Produkt wird aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist die theoretische.

Eigenschaften. Farblose, prismatische. bei etwa 155° schmelzende, in Aether unlösliche, bei 17° in 1317 Teilen Wasser, bei 100° in 83,6 Teilen[1]) lösliche Nadeln. Man könnte daher zum Umkrystallisieren siedendes Wasser gebrauchen, es ist aber Alkohol oder Essigsäure vorzuziehen, in welcher letzteren sich der Körper in der Siedehitze recht gut auflöst und aus welcher er beim Erkalten in glänzenden prismatischen Krystallen erscheint.

Analyse:	Substanz:	0,2265 g
	CO_2	0,5504 „
	H_2O	0,1157 „, also
	Gefunden:	Berechnet:
C	66,27	65,75 Proz.
H	5,67	5,93 „

Reaktionen des Pyrantins (*Phenosuccins*).

1. Beim Kochen mit Salzsäure spaltet es sich in salzs. Phenäthidin und Bernsteinsäure.

2. Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf über 150° giebt es ein Sublimat von Bernsteinsäure in weifsen, glänzenden Nadeln, während schwefelsaures Phenäthidin hinterbleibt, welches mit Hilfe von Eisenchlorid erkannt werden kann.

3. Von konzentrierter Salpetersäure wird es mit Gelbfärbung unter Bildung eines Nitroderivates aufgelöst.

4. Wenn man 0,05 g Pyrantin in der Hitze in 2—3 ccm Salzsäure löst und darauf mit Wasser verdünnt, so entsteht bei Zusatz eines Tropfens einer 3prozentigen Chromsäurelösung eine rubinrote Färbung.

5. Schmilzt man die Substanz mit Aetzkali, nimmt mit Wasser auf und fügt unterchlorigsaures Calcium hinzu, so tritt eine Rotfärbung auf, welche allmählich zunimmt.

---

[1]) F. Carrescia, Tesi per la laurea in Chimica e Farmacia. Napoli.

6. Chlorwasser und Ammoniak färben eine wässerige Auflösung von Pyrantin strohgelb. Setzt man ein Chininsalz hinzu, so nimmt die Fluorescenz des letzteren, ohne zu verschwinden, merklich ab und bei erneutem Zusatze der obigen Reagentien tritt eine sehr beständige blaugrüne Färbung auf.[1])

2. p-Aethoxyphenylsuccinaminsäure.

$$C_2H_4<\begin{matrix}COOH\\CO-NHC_6H_4-OC_2H_5\end{matrix}$$

Eigenschaften. Diese Säure, welche wie die zuvor beschriebenen erhalten wird, ist in Alkohol und Essigsäure sehr leicht löslich. Sie wird auch von heißem Wasser aufgenommen, aus welchem sie in schönen, farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 160—161° krystallisirt.

Acidimetrische Bestimmung.

Substanz	0,2032 g
verbrauchte $^1/_{10}$ Normalnatronlauge	8,6 ccm, also
gefunden	berechnet
16,9?	16,87 Proz.

Reaktionen. Mit Chlorwasser färbt sich die Säure violett. Mit Chlorwasser und Ammoniak färbt sie sich schwach gelb und verhindert bei Gegenwart von schwefelsaurem Chinin die Reaktion des Thallochinins.

Salze. Das Natriumsalz (lösliches Pyrantin) bildet kleine weiße Kryställchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und sich daraus nur bei sehr starker Konzentration abscheiden. Eine Natriumbestimmung in Form des Sulfates hat für 2,017 g der Substanz 0,5554 Na_2SO_4 ergeben[2]), entsprechend 0,17991 g Natrium, also

gefunden	berechnet für $C_2H_4<\begin{matrix}COONa\\CO-NHC_6H_4-OC_2H_5\end{matrix}$
8,91	8,88 Proz.

Die übrigen, durch doppelte Umsetzung enstehenden Salze sind analog denjenigen der vorher besprochenen Säuren.

Biologische Wirkung.

Wie ich bereits sagte, wurden von den beschriebenen Substanzen in pharmakologischer Hinsicht die Derivate des Phenäthidins

---

[1]) F. Carrescia, loc. cit.
[2]) F. Carrescia loc. cit

und speziell das p-Aethoxyphenylsuccinimid (Pyrantin) und die entsprechende Säure in Form ihres Natriumsalzes studiert.

Herr Prof. Baldi in Pavia fand bei einigen vorläufigen Versuchen mit Fröschen, daſs das Pyrantin bei mittleren Dosen tonische Kontraktionen hervorruft, und zwar entweder freiwillig oder erst nach Reizung eintretende, wie dies bei Phenacetin, Alkohol u. s. w. der Fall ist. Schwache Dosen bewirken keine dieser Erscheinungen, welche von einer Erhöhung der Empfindlichkeit des Rückenmarks abhängen. Für die Praxis ist es ferner von groſser Wichtigkeit, daſs das mit einer konzentrierten Auflösung von p-äthoxyphenylsuccinaminsaurem Natrium oder direkt mit dem Imide behandelte Blut im Spektrum nicht das Absorptionsband des Methämoglobins zeigt, unterschiedlich von dem Verhalten des Phenacetins.

Ein vollständiges und sehr genaues Studium über die biologische Wirkung der Substanz ist von Herrn Dr. Carlo Gioffredi, Assistent des Institutes für „Materia Medica und Pharmakologie“ der hiesigen Universität ausgeführt worden. Er legte der „R. Accademia di Medicina di Napoli“ in einer ihrer letzten Sitzungen eine ausgedehnte Arbeit vor, deren Schluſsfolgerungen hier wiedergegeben sein mögen:

1. Das Pyrantin bewirkt in ziemlich hohen Dosen bei Kaltblütern zunächst Paralysis der willkürlichen Bewegungen und Steigerung der Reflexbewegungen, später allgemeine Paralysis.

2. Der Mechanismus dieser Wirkung hängt ab von der Paralysis des Gehirnes und von der Reizung des Rückenmarkes, welches später ebenfalls gelähmt wird.

3. Die höheren Tiere widerstehen sehr starken Dosen von Pyrantin. Der „Nosographismus“ der Wirkung ähnelt sehr demjenigen bei den niederen Tieren. Es walten aber die paralytischen Erscheinungen vor.

4. Das Pyrantin ist eine antipyretische Substanz, welche in mehr oder weniger starkem Grade die physiologische Temperatur (um 1—3 Grade) herabzusetzen vermag.

5. Bei den höheren Tieren hat das Pyrantin eine ausgesprochene beruhigende Wirkung.

6. Kleine Dosen von Pyrantin üben keinerlei Wirkung auf das Herz und die Atmung aus. Starke Dosen dagegen bewirken

eine geringe Verminderung der Frequenz des Pulses und der Atmung.

7. Der Blutdruck wird durch geringe Dosen durchaus nicht beeinflufst. Mittlere Gaben bewirken eine sehr schwache Erniedrigung des Drucks. Sehr hohe Dosen endlich vermindern den Druck um 30—40 mm Quecksilber. Diese Erniedrigung hängt durchaus von der Erweiterung der peripherischen Gefäfse ab.

8. Der Mechanismus der antipyretischen Wirkung des Pyrantins hängt von zwei Ursachen ab, nämlich von der gröfseren Dispersion und von der verminderten Erzeugung der Wärme.

9. Die durch kleine Dosen bewirkte Temperaturerniedrigung ist gröfstenteils der vermehrten Dispersion zuzuschreiben, die Erniedrigung durch starke Dosen dagegen hängt vorwiegend von geringerer Wärmeproduktion ab.

10. Die verstärkte Dispersion von Wärme ist bedingt durch die Erweiterung der peripherischen Gefäfse, welche von der Wirkung des Pharmakons auf die Gefäfswandungen abhängt.

11. Die Verminderung der Wärmeerzeugung steht in keiner Beziehung zur Wirkung des Pharmakons auf die thermischen Centren des Gehirns oder die vermeintlichen des Rückenmarks.

12. Das Pyrantin drückt die Wärmeerzeugung deshalb herab, weil es die biochemischen Vorgänge der Zelle vermindert und erschwert, und zwar durch direkte Wirkung auf ihre ernährende Thätigkeit.

13. Das Pyrantin übt keinerlei Wirkung auf das Blut aus, selbst wenn es in starken Dosen angewendet wird. Auch bei täglicher Darreichung hat es keine Verminderung der Anzahl der Blutkörperchen im Gefolge.

14. Das Methylderivat, nämlich das p-Methoxyphenylsuccinimid, besitzt die nämliche biologische Wirkung wie das Aethylderivat, wirkt aber etwas schwächer als diese.

Herr Dr. Carrescia hat unter meiner Leitung studiert, in welcher Weise das Pyrantin aus dem Organismus eliminiert wird. Er fand, dafs die Substanz sich im Harne in Bernsteinsäure und Phenäthidin gespalten vorfindet. Letzteres ist teilweise in Phenylsulfonsäureäther verwandelt. In der That hat er bei der Bestimmung der Phenylsulfosäureäther im Harne nach der Methode

von Salkowski gefunden, daſs diese nach Gebrauch des Antipyrins vermehrt waren.

Herr Dr. Gioffredi hat auch im Hospitale „S. Maria della Pace" dahier therapeutische Versuche angestellt, deren erste Resultate folgende gewesen sind: Das Pyrantin, und namentlich das lösliche Pyrantin, ist ein gutes Antipyreticum und Analgeticum bei Fieberkranken. Es führt nicht die Miſsstände mit sich, welche bei anderen Antipyreticis beklagt werden. Es tritt nur ein leichter Schweiſs während der Defervescenz ein. Verdauungsstörungen, Schauer beim Wiederkehren des Fiebers, Erschöpfung, erhebliche Veränderungen der Herz- und Lungenthätigkeit ergeben sich nicht. Die Dosen, welche zur Herabsetzung der Körpertemperatur erforderlich sind, ähneln denjenigen beim Antipyrin (1—3 g).

Auch Herr Prof. De Renzi ist zu diesen Schlüssen gelangt, als er die erwähnten Präparate in der medizinischen Klinik der hiesigen Universität anwandte. Er hebt die Unschädlichkeit der Substanzen auch in hohen Dosen hervor.

Aus dem was ich in aller Kürze über die pharmakologischen und therapeutischen Untersuchungen angegeben habe, welche mit dem Pyrantin angestellt worden sind, geht hervor, daſs dieses neue Heilmittel, welches frei ist von irgend welcher Wirkung auf das Blut, das Herz oder die Atmung, ein wahres physiologisches Antidotum des Fieberprozesses darstellt, indem es die organische Oxydation durch eine direkte Wirkung auf die Zelle und auf die Gewebe vermindert.

Sowohl das Pyrantin als das lösliche Pyrantin werden hergestellt und in den Handel gebracht von den Farbwerken Meister Lucius und Brüning in Höchst a. M. (D. R.-P. No. 6889).

Napoli, Instituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica,

3. August 1895.

Ueber Abkömmlinge der Naphtylamine.

I. Abteilung.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 29. XII. 1895.)

Durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms im Ammoniak durch den Rest des Naphtalins werden bekanntlich die basischen Eigenschaften des Ersteren in aufserordentlichem Mafse abgeschwächt α- und β-Naphtylamin, die von der Theorie zugelassenen Naphtalinabkömmlinge des Ammoniaks sind aufserordentlich schwache Basen, zeigen aber gleichwohl die typischen Reaktionen der Amine, woraus hervorgeht, dafs die chemischen Eigenschaften einer Verbindung in keiner unmittelbaren Abhängigkeit von dem Typus derselben stehen. Es ist thatsächlich der stark negative Charakter des Naphtalinkerns, welcher die Eigenschaften der Amingruppe stark beeinflufst, also den basischen Charakter derselben beeinträchtigt, denn führt man nach E. Bamberger dem Ersteren den elektropositiven Wasserstoff zu, so entstehen Basen von aufserordentlicher Stärke, welche diesbezüglich den aliphatischen Basen an die Seite gestellt werden können. Es isthiernach eine notwendige Konsequenz, dafs die beiden Naphtylamine, welche man mit den Symbolen α und β von einander unterscheidet

$-NH_2 (\alpha)$ $-NH_2 (\beta)$

als Basen nicht gleichwertig sein können; die α Base mufs schwächer sein wie das β Naphtylamin, weil ihre Amingruppe der Einwirkung der beiden Kerne in viel höherem Grade ausgesetzt ist, wie die Amingruppe der β Base. Nur durch eine solche Vorstellung kann ich verstehen, warum sich von dem β Naphtylamin Salze organischer Säuren mit gröfster Leichtigkeit gewinnen lassen, während es mir beispielsweise nicht gelungen ist, ein glycolsaures, bernsteinsaures oder brenzweinsaures Salz des α Naphtylamins darzustellen. Aber auch das β Naphtylamin ist eine schwache Base, denn es vereinigt sich mit Bernsteinsäure in alkoholischer Lösung nur in dem Verhältnis 1 : 1, wenn es auch dieser Säure in dem Verhältnis 2 : 1 dargeboten

wird, zu einem sauren Salz, welches schon beim Kochen mit Wasser in die Komponenten gespalten wird. Werden β Naphtylamin und Glycolsäure in dem Molekulargewichtsverhältnis 1 : 1 in Alkohol gemeinschaftlich gelöst, so krystallisiert nach einigem Stehen glycolsaures β Naphtylamin aus der Lösung. Unter den gleichen Umständen vereinigen sich α Naphtylamin und Glycolsäure nicht mit einander. Schüttet man von der stark nach der Base riechenden konzentrierten alkoholischen Lösung des Gemisches in kaltes Wasser, so fällt allerdings eine harzige Masse aus, doch schmilzt dieselbe schon bei gelindem Erwärmen und ist wie die genauere Prüfung ergab weiter nichts wie α Naphtylamin. Allerdings sind auch die anderen von mir untersuchten Salze des β Naphtylamins, mit alleiniger Ausnahme des weinsauren Salzes, ziemlich unbeständiger Natur. Sie lösen sich beim Kochen mit Wasser vollkommen auf, aber die Lösung enthält nicht mehr die Salze, sondern die Bestandteile derselben und scheidet demzufolge beim Erkalten β Naphtylamin aus.

Verschieden verhalten sich die beiden Basen auch gegen Dichsoressigsäure, insofern es gelingt das Naphtalid des α Naphtylamins zu gewinnen, während das β Naphtylamin der Dichloressigsäure schon in warmer alkoholischer Lösung das Chlor entzieht.

In den nachfolgenden Blättern beschreibe ich einige Salze des β Naphtylamins[1]) und Kondensationsprodukte dieser Base mit den entsprechenden Säuren.

1. Bernsteinsäure und β Naphtylamin.

Werden die nicht zu verdünnten heifsen alkoholischen Lösungen von je einem Molekulargewichtsteil Bernsteinsäure und einem respektive zwei Molekulargewichtsteilen β Naphtylamin mit einander vermischt, so bildet sich unter allen Umständen saures bernsteinsaures β Naphtylamin, welches sich aus dem erkaltenden Gemisch in langen, ganz leicht bräunlich gefärbten Nadeln abscheidet. Die Salze wurden nochmals aus heifsem Alkohol umkrystallisiert, in welchem sie ziemlich leicht löslich sind. In kaltem Alkohol sind sie schwer, in Aether nur sehr wenig löslich. Auch in kaltem Wasser lösen sie sich nicht. In kochendem Wasser lösen sie sich allmählich unter Zersetzung.

---

[1]) Abkömmlinge des α Naphtylamins wurden von mir beschrieben in der Chem.-Ztg. 1894, 18, 483 un . 672 1895, 19, 2080.

Dabei entweicht β Naphtylamin. Diese Base läſst sich auch der eben bereiteten heiſsen wässrigen Lösung des Salzes ohne weiteres durch Schütteln mit Aether entziehen. Eine so behandelte Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz eines Tropfens einer dünnen Eisenchloridlösung intensiv rot und läſst dann beim Aufkochen einen dicken flockigen rotbraunen Niederschlag fallen. Wurde das β Naphtylamin nicht durch Aether entzogen, so ist die Farbe des unter sonst gleichen Bedingungen entstehenden Niederschlags in Folge der Oxydation der Base fast schwarz. All' diese Reaktionen haben die Salze aus den beiden oben erwähnten Mischungen gemeinsam, da sie auch denselben Schmelzpunkt, 132—133°, besitzen, so sind sie mit einander identisch. Daſs sie thatsächlich saures bernsteinsaures β Naphtylamin sind, ergibt sich aus den Resultaten der Analyse:

0,2201 g Substanz lieferten 0,5177 g Kohlensäure und 0,1214 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14}H_{15}NO_4$	—
C = 64, 37 Proz.	64, 52 Proz.
H = 5, 75 Proz.	6, 13 Proz.

Zur Darstellung der dem Succin α Naphtalid und Succin α Naphtil entsprechenden Abkömmlinge des β Naphtylamins wurden 7 g Bernsteinsäure und 12 g dieser Base 4½ Stunden hindurch im Oelbade auf 183° mit einander erhitzt. Die Substanzen wirken unter lebhafter Wasserabspaltung auf einander ein. Von den erzeugten Wasserdämpfen werden der Schmelze kleine Mengen der an sich schwer flüchtigen Umsetzungsprodukte entführt und im Kolbenhals abgesetzt. Nach dem Abkühlen bildet das Reaktionsprodukt einen weiſsen krystallinischen Kuchen, welcher aus zwei Substanzen, dem gewünschten β Naphtalid und β Naphtil, zusammengesetzt wird, die durch Kochen mit groſsen Mengen 96 proz. Sprits von einander getrennt werden können. Das Succin β Naphtalid ist selbst in kochendem Alkohol so gut wie unlöslich, das Succin β Naphtil löst sich zwar leichter in demselben auf, ist aber in reinem Zustande gleichwohl recht schwer darin löslich.

Succin β Naphtalid. Dieser Körper bildet ein weiſses, in kochendem Wasser und Alkohol so gut wie unlösliches leichtes Pulver. Aus sehr viel kochendem Alkohol kann er doch in allerdings

sehr kleinen Nädelchen gewonnen werden. Der Schmelzpunkt wurde bei 264° gefunden. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1632 g Substanz lieferten 0,4682 g Kohlensäure und 0,0801 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{24}H_{20}N_2O_2$	—
C = 78,26 Proz.	78,24 Proz. C.
H = 5,43 Proz.	5,45 Proz. H.

Das Succin β-Naphtalid ist in kaltem Essigsäureanhydrid durchaus unlöslich. Wird es mit demselben in einem zugeschmolzenen Rohr auf 160—165° erhitzt, so verwandelt es sich zunächst in eine kleinkrystallinische Substanz von hohem spezifischen Gewicht, die sich dann auflöst. Während es aber gelungen war, auf diesem Wege eine Acetylverbindung des Succin-α-Naphtalides zu gewinnen, ist die Auffindung eines entsprechenden Körpers bei Bearbeitung des Succin-β-Naphtalides nicht möglich gewesen. Dieses wird nämlich unter den angegebenen Versuchsbedingungen glatt gespalten in Succin-β-Naphtil, über dessen Eigenschaften weiter unten berichtet wird und in Acet-β-Naphtalid.

$$<\begin{matrix} CH_2-CO\ NH.C_{10}H_7 \\ CH_2-CO\ NH.C_{10}H_7 \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_8O \\ C_2H_8O \end{matrix}> O =$$

$$<\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}> N.C_{10}H_7 + \begin{matrix} NH(C_2H_3O)C_{10}H_7 \\ H.C_2H_8O_2 \end{matrix}$$

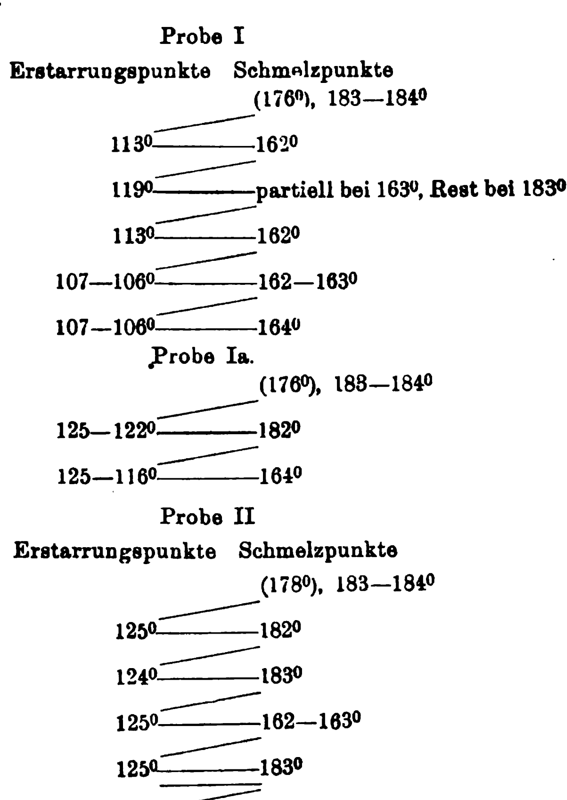
Dieselbe Spaltung erleidet unter denselben Umständen das Succin-α-Naphtalid nur in sehr geringem Grade, wie ich an anderer Stelle mitgeteilt habe.

Da das Acet-β-Naphtalid in kochendem Wasser, besonders auch in stark verdünntem Spiritus leicht auflöslich ist, so läſst es sich mühelos von dem Succin-β-Naphtil trennen.

Succin-β-Naphtil. Diese Substanz ist in heiſsem 96 proz. Sprit löslich und krystallisiert aus der konzentrierten, noch warmen Lösung in langen Nadeln, aus der verdünnten kalten Lösung in kleinen vierseitigen Prismen, welchen eine stumpfe Pyramide aufgesetzt ist, so daſs die Krystalle, wenn von der Seite gesehen, wie sechseckige Täfelchen aussehen. Die Substanz verhält sich beim Erhitzen sehr merkwürdig. Werden kleine Krystalle im Schmelzröhrchen erhitzt, so verflüssigen sie sich momentan bei 176° zu einer klaren Schmelze, welche aber rasch und namentlich auch bei langsam steigender Temperatur so gut wie vollständig wieder erstarrt,

um dann bei 183—184° nochmals und jetzt bleibend flüssig zu werden. Verwendet man bei dem Versuch anstatt der Kryställchen selbst ihr feingeriebenes Pulver, so zeigt sich dieselbe Erscheinung mit der Abänderung, dafs das erste Schmelzen bei 177—178° eintritt. Läfst man diese Schmelzen im Bade erstarren und erhitzt dann neuerdings bis zur Verflüssigung der starren Massen, so beobachtet man eine auffallende Verschiebung der Schmelz- und hierauf der Erstarrungspunkte, deren Grund ich nicht habe ausfindig machen können.

Die folgende Tabelle enthält Angaben über das Verhalten der Substanz beim Schmelzen und Erstarren. Proben I und Ia sind die kleinen ganzen Kryställchen selbst, Probe II das fein zerriebene Pulver derselben.



Die bei der Analyse des Succin-β-Naphtils gewonnenen Zahlen entsprechen gut dem theoretisch berechneten Werte:

0,2229 g Substanz lieferten 0,6102 g Kohlensäure und 0,1062 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14}H_{11}NO_2$	
C = 74,66 Proz.	74,66 Proz.
H = 4,89 „	5,33 „

II. Brenzweinsäure und β-Naphtylamin.

Brenzweinsäure und β-Naphtylamin wurden im Gewichtsverhältnis 5:8 vier Stunden hindurch im Oelbade auf 150—160° mit einander erhitzt. Das sich rasch verflüssigende Gemisch spaltet lebhaft Wasser ab. Nach Ablauf der erwähnten Zeit wurde das Erhitzen abgebrochen und die beim Erkalten zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrte Schmelze in kochendem 96 proz. Sprit aufgelöst, in welchem sie vollkommen, wenn auch ziemlich schwer löslich ist. Das Produkt der Reaktion besteht im wesentlichen aus Brenzweinsäure βNaphtil. Bei Anwendung von αNaphtylamin in dem Versuch entsteht auch das Naphtalid der Brenzweinsäure in sehr untergeordneter Menge; das Naphtalid des βNaphtylamins vermochte ich bislang nicht zu isolieren.

Das Brenzweinsäurenaphtil krystallisiert beim Erkalten der alkoholischen Lösung in recht kleinen Krystallen aus, welche vielleicht prismatisch und in Rosetten gruppiert sind. Bei genauer Durchmusterung des aus verdünnter Lösung auskrystallisierten Produktes mit der Lupe läfst sich seine Verunreinigung mit einer Subztanz erkennen, welche in ziemlich harten, blättrigen ganz lichtbraun gefärbten und dadurch unterscheidbar werdenden Kryställchen anschiefst. Die gröfseren Stückchen dieses Körpers lassen sich durch Schlämmen bequem von dem Naphtil trennen, weil sie ein höheres spezifisches Gewicht wie dieses haben. (Eine Centrifuge könnte hier gute Dienste leisten). Aber die sehr kleinen Partikelchen, welche eben nur Punkte bilden, müssen durch langwieriges Arbeiten mit der Pinzette ausgelesen werden. Diese Substanz wurde in zu geringer Menge gefunden und konnte darum ihre Zusammensetzung nicht ermittelt werden. Sie löst sich in kochendem Alkohol ziemlich langsam zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bläulich violette Fluorescenz be-

sitzt und beim Stehen glitzernde Kryställchen abscheidet, die einen Stich ins Rosa haben und bei 169—170° schmelzen. Diesem Verhalten nach kann die Substanz nicht das Naphtalid sein. Wie ich später zeigen werde, ist sie β-Dinaphtylamin.

Das von dem erwähnten Körper getrennte Brenzweinsäure βNaphtil liefert eine ganz farblose alkoholische Lösung. Es schmilzt zwischen 158—159° scharf und die Hauptmenge der Schmelze erstarrt bei 145—144°, der Rest bei 141°. Bei der Analyse des Naphtils wurden folgende Werte gefunden:

0,1924 g Substanz lieferten 0,5293 g Kohlensäure und 0,0971 g Wasser

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_{13}NO_2$	
C = 75,31 Proz.	75,10 Proz.
H = 5,44 „	5,61 „

III. Glycolsäure und α Naphtylamin.

Diese von mir schon in der Chemiker-Zeitung beschriebene Substanz mufs hier nochmals erwähnt werden, weil ich einige Abkömmlinge derselben dargestellt habe. Sie ist in heifsem Alkohol nicht gerade schwer löslich, und krystallisiert in dicken vierseitigen Tafeln oder Prismen, doch scheiden sich aus der warmen Lösung auch gern dicke Blätter ab. Das Glycolsäure αNaphtalid schmilzt bei 126—127°. Seine Analyse ergab folgende Werte:

0,2648 g Substanz lieferten 0,6966 g Kohlensäure und 0,1337 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{12}H_{11}NO_2$	
C = 71,64 Proz.	71,75 Proz.
H = 5,47 „	5,55 „

Das Glycolsäure-α-Naphtalid ist in kalter, stark verdünnter Natronlauge unlöslich und ist auch in der warmen Flüssigkeit nur wenig löslich. Wird gekocht so erfolgt seine Auflösung und Spaltung. Wenn die Substanz aber mit etwas stärkerer wässriger Natronlauge nicht ganz bis zum Kochen erwärmt und in die Mischung alsdann schnell Benzoylchlorid eingetragen und geschüttelt wird, so entsteht zuerst eine flüssige Abscheidung, welche sich rasch in eine erst schmierige und dann in eine weifse, krystallinische Masse

verwandelt. Diese stellt die Benzoylverbindung des Glycolsäure-α-Naphtalides

$$\begin{array}{l} CH_2\,O\,(C_7\,H_5\,O) \\ | \\ CO\,NH\,.\,C_{10}\,H_7 \end{array}$$

vor. Sie löst sich schwer in kochendem Alkohol und krystallisiert aus demselben in blättrigen breiten Nadeln, welche bei 191—191,5⁰ schmelzen.

Auch beim Kochen von Glycolsäure-α-Naphtalid mit Benzoylchlorid erfolgt unter Austritt von Salzsäure eine Reaktion, deren anderweitige Produkte aber nicht isoliert wurden.

Viele Versuche sind ausgeführt worden, um ein Acetderivat des Glycolsäure-α-Naphtalides zu bereiten, aber alle mit negativem Erfolg. Beim Kochen der Lösung des Naphtalides in Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen derselben im Rohr auf 130⁰ erfolgte so gut wie gar keine Einwirkung. Als die Lösung zwei Stunden hindurch im Rohr auf 170⁰ erhitzt wurde, erfolgte die Spaltung des Glycolsäure-α-Naphtalids und die Bildung von Acet-α-Naphtalid.

IV. Glycolsäure und β-Naphtylamin.

Ebenso leicht wie α-Naphtylamin tritt auch die β-Base mit der Glycolsäure zu einem Naphtalid zusammen. Es wurden 6 g krystallisierte Säure mit 10 g Base vier Stunden hindurch auf 155⁰ erhitzt. Die sich schnell verflüssigende Mischung wirft bald Blasen und giebt Wasser ab. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze krystallinisch. Sie löst sich ziemlich leicht in kochendem 96proz. Sprit. Dennoch ist das gereinigte Glycolsäure-β-Naphtalid nicht gerade leicht löslich in demselben. Es krystallisiert in grofsen farblosen Prismen, welche bei 138—139⁰ schmelzen. Das Naphtalid löst sich nicht in verdünnter kochender Salzsäure und in verdünnter kalter Natronlauge. Von kochender wässriger Natronlauge wird es ziemlich schnell in seine Komponenten gespalten. Demungeachtet läfst es sich nach dem bei der isomeren Verbindung angegebenen Verfahren in die Benzoylverbindung umwandeln. Die Begleiterscheinungen des Versuchs sind die dort angegebenen. Die Benzoylverbindung des Glycolsäure-β-Naphtalids löst sich in kochendem Sprit ziemlich leicht und krystallisiert daraus in borstigen Nadeln, welche bei 163⁰ schmelzen. Es sind Versuche

ausgeführt worden zu dem Zweck, das Glycolsäure-β-Naphtalid und dessen Benzoylverbindung zu acetylieren, dieselben waren erfolglos. Das erstere wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 155—160° aufgespalten und Acet-β-Naphtalid erzeugt, die Benzoylverbindung bleibt im wesentlichen unverändert. Den Reaktionsprodukten haftet übrigens Essigsäureanhydrid ziemlich hartnäckig, additionell, an. Hierdurch sind ihre Eigenschaften in unangenehmer Weise abgeändert, so daſs sie zum Zweck der Reinigung mit verdünnter Natronlauge erwärmt werden müssen, wobei natürlich die Benzoylverbindung die Benzoylgruppe abspaltet. Das in Aether ziemlich leicht und auch in kochendem Wasser unschwer lösliche Acet-β-Naphtalid wurde auſser durch den Vergleich seiner Eigenschaften durch eine Analyse identifiziert.

0,2354 g Substanz lieferten 0,6694 g Kohlensäure und 0,1375 g Wasser.

	Berechnet: $C_{12}H_{11}NO$	Gefunden:
C	= 77,84 Proz.	77,55 Proz.
H	= 5,95 „	6,44 „

V. Weinsäure und β-Naphtylamin.

Bei der Darstellung des Weinsäure-β-Naphtalids ist die Einhaltung einer bestimmten Temperatur von ganz wesentlicher Bedeutung, wenn man dasselbe in weiſsem und reinem Zustand erhalten will. Eine verhältnismäſsig geringe Temperatursteigerung, wenn dieselbe auch nur eine kurze Zeit hindurch zur Wirkung kommt, bedingt das Miſsfarbigwerden des Produktes. Da das Naphtalid in kochendem Wasser, kochendem Alkohol und den sonst üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, also durch Umkrystallisieren nicht zu reinigen ist, so erkennt man die Bedeutung des angegebenen Umstandes für die Reindarstellung der Substanz. Ich werde jedoch weiter unten ein Verfahren angeben, nach welchem es gelingt, das reine Naphtalid auch aus solchen Produkten zu isolieren, welche von Haus aus grau oder gar bräunlich gefärbt sind. Die zur Erzielung der rein weiſsen Substanz einzuhaltende Temperatur ist 170°. Auf dieselbe wurde ein Gemisch von 10 g fein gepulverter Weinsäure, 18 g β-Naphtylamin und 3 ccm Alkohol fünf Stunden hindurch erhitzt. Die Mischung schmilzt nicht, sondern bildet eine

Art gefritteter Masse, welche in demselben Zustand auch bei 200° verharrt. Doch gräbt sich das in Folge der Reaktion erzeugte Wasser beim Niedertropfen aus dem Kühlrohr ein Loch in dieselbe, was vielleicht doch ein partielles Schmelzen andeutet. Das Produkt der Reaktion besteht aus einem Gemisch von Weinsäure-β-Naphtalid und neutralem weinsauren Naphtylamin, welche durch Auskochen mit 96 proz. Sprit von einander getrennt werden können. In dem Sprit löst sich nur das weinsaure β-Naphtylamin, welches in grofsen weifsen, silberglänzenden Blättern krystallisiert und bei 170—171° schmilzt. Dieses Salz ist auch in kochendem Wasser etwas löslich und kann aus demselben umkrystallisiert werden. Leicht löst es sich in heifsem Essigsäureanhydrid und Eisessig. Bei längerem Kochen seiner Eisessiglösung wird es angegriffen, denn es färbt sich gelb. Das Salz läfst sich gewinnen, wenn die konzentrierte wässrige Weinsäurelösung in eine heifse alkoholische Lösung von β-Naphtylamin eingegossen wird.

0,2025 g Substanz lieferten 0,492 g Kohlensäure und 0,1104 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{24}H_{24}N_2O_6$	
C = 66,06 Proz.	C = 66,21 Proz.
H = 5,5 „	H = 6,05 „

Das Weinsäure-β-Naphtalid ist, wie erwähnt, in kochendem Alkohol so gut wie unlöslich und bildet ein leichtes weifses Pulver, welches beim Erhitzen auf 234° dunkel zu werden beginnt, bei 242° fast schwarz aussieht und bei 264—265° schmilzt.

0,1865 g Substanz lieferten 0,4912 g Kohlensäure und 0,0945 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{20}H_{20}N_2O_4$	
C = 72 Proz.	71,89 Proz.
H = 5 „	5,39 „

In kaltem Essigsäureanhydrid ist das Weinsäure-β-Naphtalid ganz unlöslich. In kochendem Essigsäureanhydrid löst es sich allmählich auf und verwandelt sich dabei in ein Gemenge von zwei Acetverbindungen. Eine derselben ist in kochendem Alkohol ziemlich leicht, die andere ist in demselben nicht löslich. Letztere unterscheidet sich aber gleichwohl von der Muttersubstanz durch ihren viel niedrigeren Schmelzpunkt 229—230°. Sie wird durch längeres

Kochen in Essigsäureanhydridlösung in den vorerwähnten, auch in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslichen Körper verwandelt. Durch dieses Verhalten erweist sie sich als eine intermediäre Substanz.

Zur Darstellung des Acetylweinsäure-β-Naphtalids wurden beispielsweise 2 g des Naphtalids mit etwa 10 g Anhydrid 35 Minuten hindurch am Steigrohr gekocht, wodurch die Auflösung vollzogen war. Das Naphtalid löst sich nur allmählich in dem Reagens auf. Die erzielte Lösung wurde verdampft und dem krystallinischen Rückstand durch Decken mit kaltem Alkohol eine sehr kleine Menge Acet-β-naphtalid und färbende Beimengung entzogen. Hierauf wurde der Krystallbrei mit Alkohol ausgekocht. Die kleine Menge des unlöslichen Rückstandes wurde nochmals mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht, worauf auch dieser in den alkohollöslichen Körper umgewandelt war.

Das Diacetylweinsäure-β-Naphtalid krystallisiert aus kochendem Alkohol in derben harten Prismen, welche miteinander verwachsen und Rosetten bilden. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 226°. Daſs die Substanz die angegebene Zusammensetzung besitzt, ergiebt sich daraus, daſs sie beim Erwärmen mit stark verdünnter alkoholischer Natronlauge in das in kochendem Alkohol so gut wie unlösliche schneeweiſse, bei 264—265° schmelzende Weinsäure-β-Dinaphtalid zurückverwandelt wird.

Durch den Umweg über die Acetverbindung gelingt also die Isolirung des Weinsäure-β-Naphtalids auch aus einem ziemlich stark gefärbten Rohprodukt.

VI. Citronensäure-β-Naphtylamin.

Die Citronensäure vereinigt sich in alkoholischer Lösung sehr leicht mit dem β-Naphtylamin zu Salzen. Wenn die alkoholischen Lösungen von je einem Molekulargewth. der Säure mit der alkoholischen Lösung von einem resp. zwei Molekulargewth. β-Naphtylamin versetzt werden, so scheiden sich beim Stehen der Mischungen allmählich Krystallisationen ab, welche zweifach saure Citronate darstellen. Aus der Lösung des Gemisches im Verhältnis von 1 Mol. Säure zu 2 Mol. Base erfolgt die Salzabscheidung viel langsamer als aus der nach dem gleichen Verhältnis der Komponenten zusammengesetzten Lösung. Die Abscheidungen wurden aus kochendem

Sprit umkrystallisiert. Es wurden Substanzen gewonnen, welche im Aussehen und in der Zusammensetzung einander entsprachen, deren Schmelzpunkte aber sehr weit auseinander lagen. Die beiden Salze krystallisieren in seideglänzenden Nadeln. Wegen der Verschiedenheit der Schmelzpunkte können sie gleichwohl nicht identisch mit einander sein. Thatsächlich deutet auch die Theorie die Möglichkeit der Existenz zweier Modifikationen zweifach saurer Citrate an.

Während sich das Salz aus dem Gemisch 1 : 1 schon bei 92° verflüssigte, schmolz das Salz aus der Mischung 1 : 2 erst bei 138°. Die beiden Salze wurden analysiert.

Salz aus Gemisch 1 : 1.

0,2036 g Substanz lieferten 0,4264 g Kohlensäure und 0,1031 g Wasser.

Salz aus Gemisch 1 : 2.

0,209 g Substanz lieferten 0,439 g Kohlensäure und 0,1054 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:	
$C_{16}H_{17}NO_7$	1.	2.
C = 57,31 Proz.	57,12 Proz.	57,20 Proz.
H = 5,07 „	5,62 „	5,60 „

Ein ganz anderes Produkt wurde gewonnen, als die alkoholischen Lösungen von 1 Mol. Citronensäure und 3 Mol. β-Naphtylamin mit einander vermischt wurden. Nach kurzem Stehen schied sich aus der Lösung eine aus weifsen glanzlosen Kugeln bestehende Krystallmasse aus, welche von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und nochmals in kochendem Sprit gelöst wurde. Dadurch veränderte sich die Substanz anscheinend nicht, denn sie kam aus der Lösung zuerst und in der vorhin beschriebenen Form heraus. Nach dem Abfiltrieren des Körpers schied indessen das Filtrat alsbald eine grofse Menge der seideglänzenden charakteristischen Nadeln des oben erwähnten, bei 92° schmelzenden, zweifach sauren Citrats aus. Die kreideähnliche Krystallisation des zuvor erwähnten Salzes besitzt aber nach den Ergebnissen der Analyse die Zusammensetzung eines Additionsproduktes des zweifach sauren Salzes mit vier Molekülen β-Naphtylamin. Der Körper schmilzt bei 114° unter Verlust von β-Naphtylamin, welches in wenig höherer Temperatur massenhaft wegsublimiert. Es wurde 0,1 g desselben auf einem Uhrglase auf etwa 160° erhitzt und das Gewicht des eine braune geschmolzene Masse bildenden Rückstands bestimmt. Derselbe wog etwas mehr wie 19 mg. Zum Vergleich wurde das bei

92⁰ schmelzende zweifach saure Citrat denselben Bedingungen ausgesetzt. Auch dies Salz erleidet unter diesen Umständen Gewichtsverlust und es sublimiert β-Naphtylamin weg, doch beträgt in diesem Fall der Gewichtsverlust knapp 20 Proz. Wegen des angeführten Verhaltens in der Hitze glaube ich, daſs der basenreiche Körper die von mir angedeutete Zusammensetzung hat und nicht betrachtet werden darf als das Additionsprodukt von zwei Molekülen β-Naphtylamin und einem Molekül neutralen Citrats. Nach meiner Ueberlegung sollte das normale Citrat eine gröſsere Beständigkeit besitzen.

0,1882 g Substanz lieferten 0.5105 g Kohlensäure und 0,1021 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$(C_6H_8O_7 + 5\ C_{10}H_9N)$	
C = 74,09 Proz.	73,93 Proz. C
H = 5,84 Proz.	6,03 Proz. H.

Zur Darstellung der Naphtalide der Citronensäure wurden 10 g gepulverte Säure und 18 g β-Naphtylamin 5 Stunden lang im Oelbade auf 175—180⁰ erhitzt. Im Gegensatz zu der ein rötliches Harz darstellenden Schmelze, welche bei Verwendung von α-Naphtilamin entsteht, bildet das Produkt unseres Versuchs einen harten weiſsen Krystallkuchen, der nach dem Zerreiben durch kochenden 96 proz. Sprit in zwei Bestandteile zerlegt wurde, von welchen der eine ein weiſses, weder in kochendem Wasser, noch in kochendem Alkohol lösliches Pulver bildet, welches sonach dem β-Naphtalid der Weinsäure vollkommen gleicht. Dieser Körper schmilzt bei 237—238⁰ Wegen seiner Schwerlöslichkeit wird derselbe von kochender wässriger Natronlauge nur in unbedeutendem Grade angegriffen, so daſs also nur ganz wenig β-Naphtylamin abgespalten wird. Er ist auch in ammoniakalischem Alkohol nur sehr wenig löslich und bindet auch kein Ammoniak zum Salz, denn der durch Zusatz einer wässrigen Chlorcalciumlösung hervorgerufene Niederschlag ist kalkfrei. Wenn der Körper demzufolge das Verhalten zeigt, welches von einem Trinaphtalid der Citronensäure erwartet werden kann, so ergab die weitere Untersuchung doch, daſs er nicht dieses Trinaphtalid, sondern das innere Anhydrid des Citronensäuredinaphtalids ist. Der erste Grund für eine solche Auslegung der Substanz ergiebt sich aus den bei der analytischen Bestimmung gefundenen Zahlen, der zweite Grund aus ihrem nachverzeichneten Verhalten.

0,2218 g Substanz lieferten 0,6003 g Kohlensäure und 0,1006 g Wasser entsprechend 73,81 Proz. Kohlenstoff und 5,04 Proz. Wasserstoff.

Das Trinaphtalid der Citronensäure verlangt 76,19 Proz. C und 5,11 Proz. H, das Dinaphtalid, welches wegen des indifferenten Charakters des Körpers nicht vorliegen kann, 70,59 Proz. C und 4,98 Proz. H. Die gefundenen Zahlen liegen also gerade in der Mitte. Aufgeklärt wurde das Wesen des Körpers durch das Studium seines Verhaltens gegen Essigsäureanhydrid und gegen Eisessig. Zwar blieben die ersten Versuche, in welchen die Substanz mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf etwa 160° erhitzt wurden, bedeutungslos, denn wenn dabei die Erzeugung von Acet-β-Naphtalid mit Sicherheit nachgewiesen wurde, so gestattete doch die Beschaffenheit des Hauptproduktes der Reaktion keine eingehende Untersuchung.

Allerdings wurde bald gefunden, dafs die in kaltem Essigsäureanhydrid ganz unlösliche und auch in heifsem Anhydrid wenig lösliche Substanz allmählich aufgelöst wird, wenn sie längere Zeit mit dem mehrfachen Gewicht dieser Flüssigkeit gekocht wird und dabei beobachtet, dafs ein verhältnismäfsig kleiner Bruchteil derselben der Auflösung einen ziemlich grofsen Widerstand entgegensetzt. Dieser Rest schmilzt bei 239—240°. Die Lösung ist weingelb gefärbt. Sie hinterläfst nach dem Verdunsten einen teigigen Rückstand, welcher allmählich erhärtet. Durch Behandeln desselben mit Alkohol wurde eine in diesem schwer lösliche Substanz isoliert, welche die Eigenschaft hat, beim Uebergiefsen mit alkoholischer Natronlauge eine ebenso prachtvolle wie intensive gelbrote Färbung zu entwickeln. Aus den letzten Mutterlaugen wurde eine geringfügige Menge β-Acetnaphtalid isoliert. Der Körper, welcher die merkwürdige Farbenreaktion zeigt, ist ein gelbgefärbtes krystallinisches Pulver, welches bei 192° unter starker Blasenbildung schmilzt. Selbstverständlich war diese Substanz auch nicht geeignet, Aufklärung über die Zusammensetzung des Mutterkörpers zu geben; es mufste also anders operiert werden. Es zeigte sich nun auch bald, dafs, wenn kleine Mengen des letzteren in viel kochendes Essigsäureanhydrid eingetragen werden, ziemlich rasch Auflösung erfolgt und dafs sich beim Abkühlen der Lösung alsbald eine schön krystallisierte, schwere, farblose Substanz abscheidet. Zur

Gewinnung derselben mufs also möglichst schnell operiert werden. Bei dem Vorgang handelt es sich in der That lediglich um ein Krystallisationsverfahren, wenn auch nicht unerwähnt bleiben soll, dafs das erzielte Produkt eine schwache Andeutung der oben angegebenen Farbenreaktion mit alkoholischem Natron gibt. Dieser Schlufs wird dadurch bestätigt, dafs der Nachweis von Nebenprodukten unmöglich ist, noch mehr aber dadurch, dafs sich das Anhydrid mit grofsem Vorteil durch kochenden Eisessig ersetzen läfst. Die sich aus den Lösungen in schönen, kleinen, harten Krystallen absetzende Substanz schmilzt, ganz unabhängig von dem verwendeten Lösungsmittel, bei 235—236°.

Die auf beide Arten gewonnenen Körper wurden analysiert und folgende Werte gewonnen:

a) Aus Essigsäureanhydrid

0,2249 g Substanz lieferten 0,6079 g Kohlensäure und 0,1002 g Wasser.

b) Aus Eiessig

0,2111 g Substanz lieferten 0,5681 g Kohlensäure und 0,0970 g Wasser.

Sämtliche Zahlen führen zur Formel $C_{26}H_{20}N_2O_4$ des Anhydrocitronensäure-β-Dinaphtalids.

Berechnet:	Gefunden:		
$C_{26}H_{20}N_2O_4$	1	2	3
C = 73,58 Proz.	73,81 Proz.	73,71 Proz.	73,39 Proz.
H = 4,72 „	5,04 „	4,95 „	5,10 „

Der alkoholische Auszug der rohen Citronensäureschmelze schied nach starker Konzentration eine grauweifse Krystallisation ab, welche blumenkohlartige Massen bildete. Beim Trocknen zerfielen dieselben zu einem graugelben Pulver, welches glatt zwischen 150—151° schmolz. Diese Substanz schied nun beim Kochen mit Natronlauge allerdings β-Naphtylamin ab, da sie sich in derselben aber nur wenig löste, so konnte auf diesem Wege ihre Natur nicht aufgeklärt werden, wenn auch ihre Auffassung als Salz an Wahrscheinlichkeit gewann. Die Aufspaltung erfolgte bei langwierigem Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad. Der dabei ungelöst bleibende Rückstand ist auch in kochendem Sprit aufserordentlich schwer löslich. Er schmilzt bei 228° und bildet ein schwach graugefärbtes Pulver, welches sich beim Umkrystallisieren aus Eisessig in der Form des Anhydrocitronensäure-β-Dinaphtalides abscheidet und dabei dessen Schmelzpunkt 235—236° erlangt. Nach

diesem Befunde kann es als erwiesen gelten, daſs der bei 150 bis 151° schmelzende Körper das β-Naphtylaminsalz der β-Dinaphatlido-citronensäure ist.

Darmstadt, 28. December 1895.

Chem-Techn. Laboratorium. (Privat).

Ueber Abkömmlinge der Naphtylamine.

II. Abteilung.

Von Dr. Carl Boettinger.

(Eingegangen den 26. I. 1896.)

In den folgenden Blättern berichte ich über Erfahrungen, welche im Verfolg meiner Studien über die Naphtylamine gewonnen sind.

β Naphtalidobernsteinsäure. Durch Verseifen des Succin-β-Naphtils mit einer starkverdünnten Lösung alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade gelangt man zu dem Natriumsalz der β Naphtalidobernsteinsäure. Ein starker Ueberschuſs an Alkali und starkes Kochen der alkoholisch-alkalischen Lösung sind zu vermeiden, weil dadurch eine bedeutende Spaltung des Succin-β-Naphtils in seine Komponenten bewirkt wird, welche übrigens auch beim Innehalten der angegebenen Vorsichtsmaſsregeln nicht vollkommen zu vermeiden ist. Nach mehrstündigem Erwärmen wird die Flüssigkeit verdampft und dem Rückstand mittelst Wasser das Natriumsalz der β-Naphtalidobernsteinsäure entzogen. Aus dessen Lösung wird durch Salzsäure die organische Säure in dicken, weiſsen Flocken niedergeschlagen. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft wurde die Letztere aus heiſsem Sprit umkrystallisiert. Eine ihr ziemlich hartnäckig anhaftende bräunliche Färbung kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus dem angegebenen Lösungsmittel beseitigt werden. Die β-Naphtalidobernsteinsäure krystallisiert in langen, glänzenden Nadeln oder breiten Blättern, welche zwischen 181—182° schmelzen und bei 183° im Schmelzröhr-

chen nach oben steigen. Die Analyse der Säure ergab die von der Theorie geforderten Zahlen.

0,2412 g Substanz lieferten 0,6116 g Kohlensäure und 0,131 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14}H_{13}NO_3$	
C = 69,13 Proz.	69,15 Proz.
H = 5,35 Proz.	5,46 Proz.

Die β-Naphtalidobernsteinsäure löst sich leicht in verdünntem wässerigen Alkohol. Diese Lösung wird von Ammoniak, salpetersaurem Silber, von Chlorcalcium und Chlorbaryum gefällt. Das Silbersalz ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser wird es dicht und schwer. Das Kalksalz krystallisiert aus heifsem Wasser in einem Filz haarfeiner Nadeln, das Barytsalz scheidet sich aus demselben in kürzeren, derberen, farblosen Nadeln aus und hält beim Erhitzen auf 100° ein Molekül Krystallwasser zurück.

0,1192 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0,0430 g $BaSO_4$ oder 21,21 Proz. Ba. Berechnet 21,44 Proz. Ba

β-Naphtalidobrenzweinsäure. Die Darstellung dieser Säure erfolgte ganz in derselben Weise, unter Einhaltung der Vorsichtsmafsregeln, wie bei der β-Naphtalidobernsteinsäure angegeben worden ist. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Sprit, namentlich in heifsem. Aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze wird sie auf Zusatz einer Mineralsäure in weifsen Flocken niedergeschlagen. Aus Sprit krystallisiert die Säure in Nadeln. Wie die Brenzweinsäure besitzt sie das Vermögen der Efflorescenz in ausgeprägtem Grade. Sie schmilzt bei 158—159°. Die Analyse gab die folgenden Zahlen:

0,2005 g Substanz lieferten 0,5163 g Kohlensäure und 0,1115 g Wasser.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{15}H_{15}NO_3$	
C = 70,04 Proz.	70,23 Proz.
H = 5,84 Proz.	6,17 Proz.

Das Silbersalz der β-Naphtalidobrenzweinsäure ist ein auch in kochendem Wasser wenig löslicher weifser Körper. In der konzentrierten wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes dieser Säure erzeugen Chlorbaryum- und Chlorcalcium-Niederschläge.

β-Naphtalidobrenzweinsaures Baryum krystallisiert aus Wasser in harten kleinen Kryställchen, welche leicht Krusten bilden. Es ist in kaltem Wasser recht schwer, in heifsem Wasser dagegen leicht löslich. Es bindet zwei Moleküle Wasser, welche beim Erhitzen auf 105⁰ entweichen.

0,2105 g exsiccatortrockenes Salz verloren bei 105⁰ 0,0111 g Wasser oder 5,27 Proz.

0,198 g entwässertes Salz lieferten 0,0717 g $Ba\,SO_4$ oder 21,29 Proz. Ba.

Berechnet:

$(C_{15}H_{14}NO_3)^2Ba + 2H_2O$	$(C_{15}H_{14}NO_3)^2Ba$
für H_2O	für Ba
5,26 Proz.	21,11 Proz.

β-Naphtalidobrenzweinsaures Calcium krystallisiert aus der heifsgesättigten wässrigen Lösung in kleinen Nädelchen. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heifsem Wasser ist es ziemlich leicht löslich. Demungeachtet scheidet sich das Salz beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung nicht sofort, sondern nur ganz allmählich aus. Es erinnert in dieser Beziehung an das sich ähnlich verhaltende brenzweinsaure Calcium. Es ist gewifs für die Konstitution, sowohl des α und des β-naphtalidobrenzweinsauren Calciums, damit für die zugehörigen freien Säuren, nicht ohne Bedeutung, dafs gerade diese Salze bezüglich ihrer Löslichkeit in Wasser sich an das brenzweinsaure Calcium anschliefsen. Der Grund für diese Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, dafs von den beiden Carboxylgruppen der Brenzweinsäure eine für die Bildung und den Charakter des Kalksalzes mafsgebend ist, und dafs sich diese Gruppe in der α und β-Naphtalidobrenzweinsäure in freiem Zustand vorfindet. Beim Erhitzen auf 105⁰ verlor das exsiccatortrockne β naphtalidobrenzweinsaure Calcium zwei Moleküle Wasser.

0,2154 g Salz verloren bei 105⁰ 0,0135 g Wasser oder 6,27 Proz. H_2O.

0,1841 g entwässertes Salz lieferten 0,0459 g $Ca\,SO_4$ oder 7,33 Proz. Ca.

Berechnet:

$(C_{15}H_{14}NO_3)^2Ca + 2H_2O$	$(C_{15}H_{14}NO^3)^2Ca$
für H_2O	für Ca
6,12 Proz.	7,25 Proz.

Oxydation der α-Naphtalidobrenzweinsäure.

Wie zwei α-Naphtalidobrenzweinsäuren

$$CH_3-\underset{\underset{CH_2-COOH}{|}}{CH}-CONH.C_{10}H_7 \quad \text{oder} \quad CH_3-\underset{\underset{CH_2-CONH.C_{10}H_7}{|}}{CH}-COOH$$

können auch gemäfs der Theorie zwei β-Naphtalidobrenzweinsäuren existieren. Das Verhalten der gewonnenen Säuren spricht aber für deren einheitliche Natur. Ich hatte nun gehofft, die Konstitution meiner α-Säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat feststellen zu können. Doch ergab der Versuch das Trügerische dieser Hoffnung, da die Säure auch in der Kälte in ihre Komponenten gespalten wird, welche ihrerseits der Oxydation unterliegen. Zur Anwendung gelangte eine zweiprozentige Permanganatlösung. Auf je einen Gramm α-Naphtalidobrenzweinsäure liefs ich 3,2 g des Oxydationsmittels einwirken, weil sich nach deren Verbrauch die Reaktion sichtlich verlangsamt, wenn sie auch in der Wärme des Wasserbades rasch weiter schreitet. Unter diesen Umständen bleibt eine gewisse Menge der α-Naphtalidobrenzweinsäure unverändert, welche sich, dank ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser, leicht isolieren läfst. Die ammoniakalische Lösung derselben giebt auch beim Einkochen mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium erst in ziemlich starker Konzentration Niederschläge, erzeugt aber auf Zusatz von Höllenstein einen weifsen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag. Die zurückgewonnene α-Naphtalidobrenzweinsäure schmilzt, wenn langsam erhitzt, bei 161°.

Das von der α-Säure getrennte salzsaure Filtrat wurde verdampft, der Trockenrückstand mit Alkohol extrahiert, der gewonnene Auszug wieder abgedampft, der Rückstand hierauf mit Aether extrahiert. Es kann kein Interesse haben, die Operationen zu beschreiben, welche ausgeführt wurden zum Zweck der Scheidung und Reindarstellung der anderweitigen Reaktionsprodukte; es mag genügen, wenn ich angebe, dafs ihr Prinzip auf der Selbstreinigung der verdünnten wässrigen Lösung beruht und dafs ich als Oxydationsprodukt neben einem farbigen Körper und Ammoniak Orthophtalsäure isoliert und analysiert habe. Als Spaltungsprodukt wurde Brenzweinsäure aufgefunden. Auch diese Säure ist durch die Analyse des Kalksalzes und ihrer selbst identifiziert worden. Die Brenzweinsäure wird demnach durch das Naphtylamin vor dem Verbrennen

geschützt. Sie schmolz teilweise schon bei 111°, die Hauptmenge erst bei 116°. Die folgenden Zahlen wurden bei ihrer Analyse gewonnen:

0,1402 g Substanz lieferten 0,234 g Kohlensäure und 0,0785 g Wasser.

Berechnet für: $C_5H_8O_4$	Gefunden:
C = 45,45 Proz.	45,51 Proz.
H = 6,06 „	6,22 „

Den Schmelzpunkt der durch einen Farbstoff leicht gelb tingierten Phtalsäure habe ich erst bei 184—185° gefunden. Durch sehr häufiges Umkrystallisieren der Säure konnte ich denselben bis auf 191° hinauf-, aber nicht darüber treiben. Dieselbe liefert beim Schmelzen auf dem Uhrglas das in langen, breiten Nadeln sublimierende, bei 128—129° schmelzende Phtalsäureanhydrid, ein in Wasser sehr schwer lösliches, klein krystallinisches Baryumsalz und ein in ziemlich langen Nadeln krystallisierendes Kalksalz, wenn ihre mit Chlorcalcium versetzte ammoniakalische Lösung eingekocht wird. Die Phtalsäure ist aber, wie Reverdin und Nölting[1]) nachgewiesen haben, das Oxydationsprodukt des α-Naphtylamins, bei Anwendung von Chromsäuregemisch als Oxydationsmittel.

Salze der α-Naphtalidobrenzweinsäure.

Das Baryumsalz der α-Naphtalidobrenzweinsäure scheidet sich aus der stark eingeengten wässerigen Lösung in Form eines weißen Breis, aus verdünnterer Lösung in verfilzten, zu Rosetten gruppierten Nadeln ab, welche im exsiccatortrocknen Zustand beim Erhitzen auf 105° ein Molekül Wasser verlieren.

0,329 g Salz verloren bei 105° 0,0085 g Wasser oder 2,56 Proz. H_2O.

0,3163 g getrocknetes Salz lieferten 0,1125 g $BaSO_4$ oder 20,92 Prozent Ba.

Berechnet:	
$(C_{15}H_{14}NO_3)^2Ba + H_2O$	$(C_{15}H_{14}NO_3)^2Ba$
für H_2O	für Ba
2,70 Proz.	21,11 Proz.

Das α-naphtalidobrenzweinsaure Calcium löst sich in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser ist es auch nicht schwer löslich, doch wird seine Löslichkeit in demselben von dem vor-

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 12, 2306.

erwähnten Barytsalz bedeutend übertroffen. Es krystallisiert in schönen Nadeln, welche im exsiccatortrocknen Zustand beim Erhitzen auf 105° drei Moleküle Krystallwasser verlieren.

0,275 g exsiccatortrocknes Salz verloren bei 105° 0,0262 g Wasser.

0,247 g getrocknetes Salz lieferten 0,0617 g $CaSO_4$ oder 7,35 Proz. Calcium.

Berechnet:

$(C_{15}H_{14}NO_3)^2Ca + 3H_2O$	$(C_{15}H_{14}NO_3)^2Ca$
für $3H_2O$	für Ca
8,91 Proz.	7,25 Proz.

Oxydation des α-dinaphtalidocitronensauren Natriums.

Das α-dinaphtalidocitronensaure Natrium ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Dieselbe Eigenschaft besitzt auch das Kaliumsalz dieser Säure. Dies Verhalten der Salze ist gewiſs recht auffallend und gab Veranlassung zu einem weiteren Versuche, bei welchem sich Folgendes herausstellte. Die aus der alkoholischen Lösung der Rohschmelze durch Wasser niedergeschlagene Säure wurde in lufttrockenem Zustand mit mäſsig warmer, stark verdünnter Natronlauge geschüttelt, in der sie sich vollkommen und leicht löste, wobei sich die Flüssigkeit vorübergehend rötete. Die Lösung läſst sich mit kaltem Wasser beliebig verdünnen. Kocht man sie aber, so scheidet sie das mehr erwähnte schwer lösliche Natriumsalz ab, welches natürlich auch beim Kochen der Rohschmelze mit verdünnter Natronlauge direkt erhalten wird. Ich habe auch dieses Salz, und zwar mit einer vierprozentigen Permanganatlösung oxydiert und auf je 5 g desselben die dreifache Menge des Oxydationsmittels verwendet, da mit deren Verbrauch die Einwirkung wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam verläuft. Bei dem Prozeſs wird das Naphtalid gespalten.

Die vom Manganschlamm getrennte Flüssigkeit ist bräunlichgelb gefärbt. Sie wurde in der Weise verarbeitet, wie es bei der -Naphtalidobrenzweinsäure angegeben ist. Neben einer kleinen Menge unangegriffenen α-dinaphtalidocitronensauren Alkalis und Ammoniak wurde als hauptsächlichstes Oxydationsprodukt Orthophtalsäure isoliert. Daneben wurde Oxalsäure gefunden, deren Kalksalz analysiert worden ist, ein farbiger Körper und eine in Wasser sehr

leicht lösliche Säure, welche nicht gereinigt werden konnte. Die Analyse der Phtalsäure ergab folgende Werte:

0,2004 g Substanz lieferten 0,424 g Kohlensäure und 0,0723 g Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_6O_4$	
C = 57,83 Proz.	57,72 Proz.
H = 3,61 „	4,01 „

Dichloressigsäure und β-Naphtylamin.

Wenn β-Naphtylamin mit Dichloressigsäure übergossen wird, so löst sich ein Teil der sehr voluminösen Base in der Säure unter ziemlich beträchtlicher Wärmeentwickelung auf. Beim Umschütteln bildet die Mischung Ballen. Zur Isolierung des Salzes giebt man die zur Auflösung notwendige Menge Alkohol zu und verdampft die Lösung ziemlich rasch auf dem Wasserbade, wobei jenes zurückbleibt, während, dem Geruch nach zu urteilen, mit dem Alkohol der leicht entstehende Dichloressigsäureäther zu entweichen scheint. Zur Reinigung wird das Salz rasch in heifsem Wasser gelöst und die Lösung sofort abgekühlt. Das Salz krystallisiert in grofsen farblosen Blättern aus, welche sich beim Liegen an der Luft schwach gelb färben. Es schmilzt bei 153° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Abkühlen in eine honigfarbene, konsistente Masse übergeht. Wird das Salz auf dem Platinspatel über der freien Flamme erhitzt, so entweicht zuerst Dichloressigsäure, erkennbar am Geruch, dann Salzsäure und endlich Base. Die Flamme färbt sich während der Operation zeitweilig grün. Zur Analyse verwendete ich das exsiccatortrockene Salz.

0,1572 g Salz lieferten 0,1639 g Chlorsilber.

Berechnet: $C_{12}H_{11}NCl_2O_2$	Gefunden:
Cl 26,1 Proz.	25,8 Proz.

Wie erwähnt, zersetzt sich das Salz beim Erhitzen. Es verhält sich die Dichloressigsäure durchaus anders gegen α-Naphtylamin wie gegen β-Naphtylamin. Während beim vorsichtigen Erhitzen eines Gemisches von α-Naphtylamin mit Dichloressigsäure der Geruch der Salzsäure nur eben wahrnehmbar ist, dagegen viel Wasser und das α-Naphtalid der Dichloressigsäure entsteht, zersetzt sich das Dichloressigsäure-β-Naphtylamin schon bei längerem Kochen der alkoholischen Lösung, rascher noch nach Beigabe eines Molekulargewichts

β-Naphtylamin, unter Abspaltung von viel Salzsäure, indem es sich in einen gelbfärbten Körper verwandelt, welcher in reinem Zustand wahrscheinlich ganz chlorfrei sein und in naher Beziehung stehen dürfte zu α-Naphtilglyoxylsäure-α-Naphtalid, dessen Reindarstellung mir aber nicht gelungen ist, weil ihm vielleicht ein Chlorsubstitionsprodukt des von Cosiner[1]) bereiteten Glycolylnaphtalides

$$\begin{array}{l} CH_2\ (NH\ C_{10}\ H_7) \\ | \\ CO\ .\ NH\ C_{10}\ H_7 \end{array}$$

beigemengt ist. Diese Umsetzung erfolgt natürlich mit noch weit grösserer Energie, wenn ein Gemenge von einem Molekulargewichtsteil Dichloressigsäure und zwei Molekulargewichtsteilen β-Naphtylamin im Oelbade auf 140° erhitzt wird. In diesem Falle erfolgt auch die Abspaltung von viel Kohlensäure. Wie erwähnt, konnte ich den gelben Körper nicht chlorfrei erhalten. Im reinsten Zustand krystallisierte er aus heißer alkoholischer Lösung in prächtigen gelben Blättern, welche bei 194° anfingen zu schmelzen, aber erst bei 204° ganz verflüssigt waren. Drei Chlorbestimmungen ergaben 3,23, 3,16, 3,44 Proz. Chlor.

Natürlich kann auch das Dichloracet-α-Naphtalid leicht Chlor abspalten. Zu dem Zwecke läßt man die Substanz längere Zeit in Berührung mit verdünnter kalter Natronlauge oder erhitzt sie mit Anilin oder einer anderen starken organischen Base.

Umwandlung von β-Naphtylamin in β-Dinaphtylamin.

Salicylsäure und β-Naphtylamin.

Wenn ein Gemisch gleicher Gewichtsteile Salicylsäure und α-Naphtylamin im Reagiercylinder erhitzt wird, so entwickelt sich Kohlensäure und eine Spur Ammoniak, und es tritt der Geruch nach Phenol auf, welches denn auch bei längerer Dauer der Operation in größeren Mengen erzeugt wird. Eine durchgreifende Veränderung des α-Naphtylamins, welches ja unter Abgabe von Ammoniak in α-Dinaphtylamin hätte übergehen können, war nicht nachzuweisen. Dieser Uebergang der primären in die sekundäre Base vollzieht sich nun mit großer Leichtigkeit, wenn man an Stelle von α-Naphtylamin das isomere β-Naphtylamin in den Versuch ein-

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellschaft XIV, 60.

führt und das Gemisch von 5 Teilen Säure und 6 Teilen Base 2 Stunden hindurch im Oelbade auf 170° erhitzt. Nach dieser Zeit erstarrt die Schmelze bei geringem Abkühlen zu einer grofsblättrigen Krystallmasse, welche stark nach Phenol riecht, von welchem sich übrigens während des Versuchs nicht unwesentliche Mengen nebst Kohlensäure und Ammoniak verflüchtigen. Die Schmelze wurde zunächst mit wenig kaltem Alkohol extrahiert, um das Phenol und die in Salzform gebundene Salicylsäure zu beseitigen (das Salicylat des β-Naphtylamins krystallisiert aus kochendem Wasser in langen, haarfeinen, weifsen, verfilzten Nadeln, seine wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid die Reaktion der Säure), der Rückstand alsdann aus viel kochendem Alkohol umkrystallisiert. Aus der erkaltenden Lösung schieden sich farblose, glänzende Blättchen aus, welche beim Liegen an der Luft einen violetten Stich annehmen und bei 170° schmelzen. Die Substanz löst sich nicht in kochendem Wasser und wird von kochender Lauge nicht angegriffen. Sie löst sich schwer in Aether zu einer schön blau fluoreszierenden Flüssigkeit und verflüchtigt sich beim Erhitzen auf Platinblech vollkommen und ohne Rückstand zu hinterlassen. Sie löst sich mit rotgelber Farbe in Salpetersäure von 1,48 spez. Gewicht.

Die Analyse der Substanz führte zur Formel des β-Dinaphtylamins. Diese Base ist bekanntlich von Merz und Weith[1]) durch Erhitzen von β-Naphtol mit trockenem Chlorzinkammoniak auf 200 bis 210° und von P. Jacobson[2]) als sehr untergeordnetes Nebenprodukt bei mehrstündigem Kochen von β-Naphtylamin mit Eisessig erhalten worden.

0,1967 g Substanz lieferten 0,6408 g Kohlensäure und 0,1065 g Wasser.

Berechnet: $C_{20}H_{15}N$	Gefunden:
C = 89,22 Proz.	88,85 Proz.
H = 5,58 „	6,02 „

Gallussäure und Glycerinsäure und β-Naphtylamin.

Wird ein Gemisch von einem Gewichtsteil Gallussäure und zwei Gewichtsteilen-β-Naphtylamin drei Stunden im Oelbade auf 155° erhitzt, so verflüssigt es sich vollkommen unter Entbindung grofser

1) Bericht d. d. chem. Gesellschaft 13. 1300.
2) ibid 14. 1791.

Mengen von Kohlensäure und Ammoniak und Bildung von β-Dinaphtylamin, welches durch Auskochen der Schmelze mit Alkohol mit Leichtigkeit isoliert werden kann. In der Mutterlauge findet sich neben anderen Produkten gallussaures β-Naphtylamin vor.

Schon bei einstündigem Erhitzen eines Gemisches von 3 Gewichtsteilen Glycerinsäure und 4 Gewichtsteilen β-Naphtylamin im Oelbade auf 150° werden große Mengen von β-Dinaphtylamin erzeugt, und es ist lediglich dieser Körper bei der Bereitung des Brenzweinsäure-β-Naphtils mitentstanden und von mir von demselben durch mechanisches Auslesen getrennt worden. Unähnlich der Gallussäure lieferte aber die Glycerinsäure ein β - Naphtalid. Das Glycerinsäure - β - Naphtalid wurde aus der alkoholischen Mutterlauge des β-Dinaphtylamins in folgender Weise isoliert. Die Lösung wurde verdampft und dem krystallinischen Rückstand durch Digestion mit kaltem Aether β-Naphtylamin und eine farbige Beimengung entzogen. Hernach wurde der Rückstand mit viel Wasser ausgekocht und die Lösung kochend filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich alsbald das Glycerinsäure-β-Naphtalid in Blättchen oder Nadeln in solcher Massenhaftigkeit aus, daß die Flüssigkeit von denselben ganz erfüllt erscheint. Das Glycerinsäure-β-Naphtalid löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und kochendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser und in Aether, leichter in kaltem Alkohol. Aus der mit Salzsäure versetzten, kochenden, wässerigen Lösung scheidet es sich in flimmernden Blättern aus. Es widersteht ziemlich hartnäckig dem Angriff kochender, wässeriger Natronlauge und schmilzt bei 161—162°.

0,1872 g Substanz lieferten 0,4643 g Kohlensäure und 0,1012 g Wasser.

Berechnet: $C_{13}H_{13}NO_3$	Gefunden:
C = 67,53 Proz.	67,64 Proz
H = 5,63 „	6,01 „

Beim Schütteln der heißen alkoholischen Lösung des Glycerinsäure-β-Naphtalides mit Benzoylchlorid wird das in heißem Wasser fast ganz unlösliche, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Benzoat erzeugt, welches bei 130—131° schmilzt.

Darmstadt, 25. Januar 1896.

Chem-Techn. Labor. (Privat).

Zur Prüfung des Chininsulfats.

Von O. Hesse.

(Eingegangen am 8. II. 1896.)

Zu den zahlreichen Methoden der Chininprüfung, die vor einigen Jahren entworfen und inzwischen von den verschiedenen Pharmakopöen mit mehr oder weniger Abänderung der einen oder anderen Methode angenommen wurden, sind unlängst zwei weitere gekommen, nämlich die sogenannte Wasserprobe und Kohlensäure- oder Carbodioxydprobe von Kubli.*) Obgleich zur Zeit das Bedürfnis einer neuen Chininprobe nicht vorzuliegen scheint, weil die Cinchonakultur nun dahin gelangt ist, nur solche Rinden zu liefern, die bei einem größeren Chiningehalt kaum etwas oder nur sehr selten Cinchonidin enthalten und daher sofort die Darstellung eines probehaltigen Sulfats gestatten, so wäre doch der Wunsch gerechtfertigt, wenn die verschiedenen Pharmakopöen bezüglich der Chininprüfung etwas einheitlicher wären, als sie jetzt sind. Der Grund dieser Verschiedenheit dürfte wohl sein, daſs die Verfasser der betreffenden Vorschriften die Tragweite derselben nicht kannten, weil ihnen unbekannt war, wie der Rückstand beschaffen ist, wenn Chininsulfat mit 10 Theilen Wasser, sei es bei 15°, bei 60° oder bei noch höherer Temperatur behandelt wird, oder welche Vorgänge stattfinden, wenn Chininsulfat in 30 Teilen kochendem Wasser gelöst und mit dem einen oder anderen Reagens gefällt wird. Da diese Rückstände in ihrer Zusammensetzung bei einem und demselben Präparat durchaus nicht immer von gleicher Beschaffenheit sind und ebenso fragliche Vorgänge, so erklären sich hieraus die Differenzen, die bisweilen bei der Untersuchung von einem und demselben Präparat gefunden werden. Derartige Differenzen glaubt nun Kubli durch seine beiden Proben nicht befürchten zu dürfen, da sich beide Proben gegenseitig kontrollieren und in ihrer kombinierten Anwendung ein zutreffendes Urteil über die Qualität dieses wichtigsten Arzneimittels gestatten sollen. Zum Schluſs seiner interessanten Arbeit beantwortet Kubli die sich gestellte Frage, wie das schwefelsaure Chinin als Medizinal-Präparat beschaffen sein muſs, um seiner Methode zu genügen, noch dahin:

*) Pharmazeutische Zeitschrift für Ruſsland 34, 593, 609, 625, 641, 657, 673, 689, 705, 721 u. 737.

1. Chemisch reines Chininsulfat ist ein solches Präparat, dessen Titer 10 ccm und dessen Volumen an Chinincarbonat 1,4—1,5 ccm beträgt. Letzteres darf gar keine körnige Beschaffenheit zeigen.

2. Das 1 Proz. Verunreinigung enthaltende Chininsulfat sei ein solches Präparat, dessen Titer nicht mehr als 11 ccm beträgt und dessen Chinincarbonat nur zum Teil oder gar nicht gekörnt ist. Das Volumen an Chinincarbonat beträgt gewöhnlich 1,8—2,0 ccm.

3. Das 2 Proz. Verunreinigung enthaltende Chininsulfat zeige einen Titer von nicht mehr als 12 ccm. Das Volumen an Chinincarbonat betrage nicht weniger als 1,4 ccm. Letzteres ist von körniger Beschaffenheit. Ein solches Präparat entspricht dem offizinellen Chininsulfat der Pharmakopöa Germ. III.

4. Die bezüglichen Titres der 3, 4 und 5 Proz. Verunreinigung enthaltenden Chininsulfate dürfen nicht mehr als 13, 14, 15 ccm betragen. Die bezüglichen Volumina an Chinincarbonat betragen nicht weniger als 1 ccm, 0,8 ccm, 0,5 ccm. Letzteres, das Chinincarbonat, ist von körniger Beschaffenheit.

Wenn man nun diese Beantwortung vergleicht mit den Resultaten, welche Kubli ermittelte, so ergeben sich zunächst nicht unbedeutende Widersprüche, die um so gröfser werden, als Kubli bei der Aufstellung des Prozentsatzes von Verunreinigungen von Voraussetzungen ausgeht, die, wenigstens nach meinen langjährigen Beobachtungen, absolut nicht zutreffen. So will Kubli auf Grund seiner Probe in dem von mir dargestellten Chininsulfat, das ist Chininsulfat Marke „Jobst", einen Gehalt von rechtsdrehenden Sulfaten, also einen Gehalt von Conchinin- bezw. Cinchoninsulfat gefunden haben, während dasselbe zweifellos ganz frei davon war, indem ich, und zwar schon seit mehr als 30 Jahren, ein Verfahren zur Darstellung des Chininsulfats anwende, welches jede Verunreinigung desselben mit Conchinin- oder Cinchoninsulfat oder beide zusammen völlig ausschliefst. Ich habe jedoch auf die betreffende Beschuldigung Kubli's hin eine gröfsere Menge Chininsulfat „Jobst" und zwar Ph. Germ. II sowohl wie Ph. Germ. III nochmals untersucht, aber, wie zu erwarten, auch nicht die leiseste Spur einer solchen Verunreinigung auffinden können. Aber auch in dem Chininsulfat von anderer Herkunft habe ich bislang weder Conchinin- noch Cinchoninsulfat auffinden können, so dafs ich

nun hieraus folgere, daſs die beiden Proben von Kubli wenigstens in ihrer Kombination falsch sein müssen und daher eine Nachprüfung derselben dringend nothwendig erscheinen lassen.

Da, wie erwähnt, Conchinin- und Cinchoninsulfat in käuflichem Chininsulfat und zwar ganz speziell in dem von mir dargestellten „Jobst'schen" Sulfat nicht angetroffen werden, so habe ich mich in meiner Nachprüfung nur auf das Verhalten von Chininsulfat für sich und in Gemengen desselben mit Cinchonidinsulfat und Hydrochininsulfat beschränkt, wie solche etwa bei der Fabrikation von Chininsulfat, selbst wenn dieselbe noch so umsichtig betrieben wird, erhalten werden können. Diese drei Sulfate können in kochendem Wasser gelöst werden, ohne daſs man zu befürchten hat, daſs sie sich dabei in bemerkbarer Weise zersetzen, während dies z. B. bei Cinchoninsulfat nicht der Fall ist.

I. Die Wasserprobe.

Diese Probe beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Chinaalkaloide und ihrer Sulfate in Wasser. Zu dem Zwecke werden 1,793 g bei 40—50° verwittertes Chininsulfat in 60 g destilliertem Wasser bei dessen Kochhitze aufgelöst; nach 5 Minuten langem Kochen wird die Lösung durch Zusatz von Wasser auf 62 g gebracht, das betreffende Kölbchen mit einem Kork verschlossen und durch einen kalten Wasserstrahl bei beständigem Umschütteln auf 19—20° C abgekühlt, dann dasselbe in ein Wasserbad von 20° C gebracht und hier unter wiederholtem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang stehen gelassen. Hierauf wird durch ein trockenes Filter von schwedischem Filtrierpapier filtriert, dessen Durchmesser 9 cm beträgt. Von der Lösung pipettiert man 5 ccm in einen schmalen Glascylinder, bringt hierzu mittels eines Tropfgläschen 3 Tropfen einer wässerigen Lösung von reinem Natriummonocarbonat (1 : 10) und läſst nun vermittels einer Bürette so lange destilliertes Wasser von genau 20° C unter jeweiligem sanften Wenden des Glascylinders hinzufliefsen bis die Opalescenz vollständig verschwunden ist.

Ist das Chininsulfat rein, so erfordern 5 ccm der daraus bereiteten Lösung nach Kubli 10 ccm destilliertes Wasser, im andern Falle dagegen mehr.

Kubli nimmt 1,793 g verwittertes Sulfat, indem er voraussetzt, daſs diese Menge genau 2 g vollkommen unverwittertem Sulfat

entspricht. Diese Voraussetzung ist jedoch unrichtig, da das vollkommen unverwitterte Chininsulfat nicht 7 H_2O, sondern 8 H_2O enthält, also nicht 14,45 Proz., sondern 16,17 Proz. Krystallwasser. Indeſs unterliegt es bei seiner Darstellung ausnahmslos einer schwachen Verwitternug, die den Krystallwassergehalt, namentlich zur heiſsen Jahreszeit, bis auf 14 Proz. und noch weiter herabdrücken kann. In der Regel enthält aber das Handelssulfat 14—15 Proz. Krystallwasser. Durch diese mehr oder weniger starke Verwitterung und den dadurch bedingten wechselnden Krystallwassergehalt können bei vorliegender Probe ganz erhebliche Fehler entstehen, welche Kubli vermeidet, indem er vollständig verwittertes Sulfat vorschreibt. Der Einfachheit halber rundet Kubli dieses Gewicht auf 1,8 g ab, was, wie ich hier bemerken möchte, auf das schlieſsliche Resultat keinen bemerkbaren Einfluſs ausübt.

Da möglicherweise die Dauer des Kochens der Lösung von Einfluſs auf das Resultat sein könnte, so habe ich in einigen Versuchen das Kochen am Rückfluſskühler zwei Stunden lang fortgesetzt und bin dann so verfahren, wie im weiteren oben angegeben ist.

In der folgenden Tabelle sind die dabei erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Nummer des Versuchs	Beimengung von anderem Sulfat in Prozenten des unverwitterten Chininsulfats	Dauer des Kochens in Minuten	Erforderlicher Wasserzusatz in ccm.
I.	—	5	9,4
II.	—	120	9,4
III.	2 Cinchonidin	5	10,3
IV.	4 „	5	11,4
V.	4 „	120	10,9
VI.	2 Hydrochinin	5	10,0
VII.	4 „	5	11,0
VIII.	4 „	120	11,1
IX.	4 Cinchonidin 2 Hydrochinin	5	11,6
X.	4 Cinchonidin 4 Hydrochinin	5	12,7
XI.	4 Cinchonidin 6 Hydrochinin	5	13,8

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die Dauer des Kochens keinen erheblichen Einflufs auf das Resultat ausübt und es daher genügen würde, das zu untersuchende Chininsulfat so lange mit Wasser zu kochen, bis es sich eben gelöst hat. Dagegen ergeben sich nicht unbedeutende Differenzen gegen die betreffenden Resultate von Kubli, welche wohl darauf zurückzuführen sind, dafs es Kubli nicht gelang, ein reines Chininsulfat in der Form darzustellen, wie es absolut nötig ist, wenn es mit dem fabrikatorisch dargestellten Sulfat verglichen werden soll.

Es fand nämlich bei:

	Kubli	Hesse
Reinem Chininsulfat	10,0 ccm	9,4 ccm
Chininsulfat inkl. 2 Cinchonidinsulfat	10,8 „	10,3 „
„ „ 4 „	11,6 „	11,1 „
„ „ 4 Cinchonidinsulfat, „ „ 2 Hydrochininsulfat	13,0 „	11,6 „
„ „ 2 Hydrochininsulfat	11,2 „	10,1 „
„ „ 4 „	12,4 „	11,0 „

Meine Versuche ergeben mithin bedeutend niedrigere Resultate, nämlich da, wo Hydrochinin mit in's Spiel kommt. Diese Differenz beträgt bei Cinchonidinsulfat 0,5 ccm, bei Hydrochininsulfat 1,1 bis 1,4 ccm, bei Hydrochinin- und Cinchonidinsulfat dagegen nur 1,4 ccm, während eine solche von 1,9—2 ccm zu erwarten war. Dieses letztere Resultat spricht eben dafür, dafs bei einem solchen Gemische aufser den Verbindungen von Chininsulfat mit Cinchonidinsulfat und Chininsulfat mit Hydrochininsulfat sich noch eine Verbindung von Cinchonidinsulfat mit Hydrochininsulfat in Lösung befand. Weiter ergaben diese Versuche, dafs die Zunahme bei Cinchonidin- und Hydrochininsulfat gleich ist, nämlich pro Prozent 0,4 ccm, während Kubli bei Cinchonidinsulfat 0,4 ccm, bei Hydrochininsulfat 0,6 ccm fand. Während in letzterer Beziehung ziemlich gute bezw. vollständige Uebereinstimmung der beiderseitigen Resultate stattfand und für die obige Differenz eine wohl zutreffende Erklärung abgegeben werden konnte, wurden bei den Prüfungen von Handelssulfaten Differenzen konstatiert, wofür ich keine Erklärung geben kann. Es gaben nämlich:

	Kubli	Hesse
Chininsulfat Ph. Russ. III	15 u. 16,5 ccm	14,2 u. 14,8 ccm
„ „ „ IV	11,5 „	9,7 „ 9,8 „

II. Die Kohlensäure- oder Carbodioxydprobe.

Zu dieser Probe wird die bei der Wasserprobe noch übrig gebliebene Lösung verwandt, von welcher etwa 30—35 ccm disponibel bleiben. Zu 5 ccm dieser Lösung werden 3 Tropfen der obigen Natrium mono carbonatlösung und dann 5 ccm einer vorsichtig und wo möglich frisch bereiteten Lösung von einem Natrium bi carbonat gebracht, welch letztere, wenn deren Temperatur 10° C. beträgt, die Alkaloidfällung vollkommen löst. In die nunmehrige Lösung von 15° C. wird bei anhaltend gleicher Temperatur luftfreie trockene Kohlensäure und zwar pro Minute 80—100 Blasen geleitet und zugesehen, ob hierbei binnen einer halben Stunde ein Niederschlag entsteht oder nicht. Entsteht ein Niederschlag, so ist die Zeit zu notieren, wann die Abscheidung begann, dann die Beschaffenheit des Niederschlags zu beobachten und endlich die Menge desselben durch 30 Minuten anhaltendes Rütteln und Stampfen dem Volumen nach zu bestimmen. Es werden also an den Experimentierenden Bedingungen gestellt, die in verschiedener Weise erfüllt werden können. So ist das nicht gleichgültig für den Versuch, ob die Kohlensäureblasen grofs oder weniger grofs sind u. a. m.

Die Entstehung eines Niederschlags bei reinem Chininsulfat beruht darauf, dafs beim Einleiten von Kohlensäure in eine Auflösung von Chinin in einer Natriumbicarbonatlösung sich saures Chinincarbonat $C_{20}H_{24}N_2O_2, CO_3H_2 + H_2O$ bildet, das sich in kaltem Wasser schwer löst. Dasselbe wird, beiläufig erwähnt, von den Vereinigten Chininfabriken, Zimmer u. Co., Frankfurt a. M. sehr schön krystallisiert dargestellt und in den Handel gebracht. Während also das Chinin im vorliegenden Falle binnen einer halben Stunde bis zu einem gewissen Grade gefällt wird, entstehen in solchen Lösungen, die in 62 g Wasser 0,16 g unverwittertes Hydrochininsulfat oder Cinchonidinsulfat enthalten, innerhalb dieser Zeit keine Abscheidungen. 0,16 g würde einem Gehalte des Chininsulfats an Cinchonidin- oder Hydrochininsulfat von 8 Prozent entsprechen. Allein beide Sulfate bedingen, wenn sie mit Chininsulfat in wässriger Lösung zusammen sind, noch eine Verzögerung und Verminderung der Abscheidung von Chinincarbonat, wie sich aus der Zusammenstellung der Resultate in folgender Tabelle ergiebt, in welcher auch

des Vergleichs halber die betreffenden Resultate von Kubli aufgegenommen wurden:

	Kubli	Hesse
Reines Chininsulfat	1,4—1,5 ccm	1,3—1,4 ccm,
Chininsulfat incl. 2 Cinchonidinsulfat	1,5—1,6 ccm	1,2 ccm,
„ „ 4 „	0,8 ccm	0,5 ccm,
„ „ 2 Hydrochininsulfat	1,2—1,3 ccm	0,9 ccm,
„ „ 4 „	1,2—1,3 ccm	0,4 ccm,
„ „ 4 Cinchonidinsulfat, 2 Hydrochininsulfat	Spur	Spur,
„ „ 2 Cinchonidinsulfat, 4 Hydrochininsulfat	—	Spur.

Bezüglich des Eintritts der Abscheidung stimmt die Zeit, welche ich ermittelte, mit der von Kubli bestimmten überein, sobald es sich um reines Chininsulfat handelt oder um solches, das nur 2 Proz. Beimengung (Cinchonidin- oder Hydrochininsulfat) enthielt, dagegen wurde der Eintritt der Abscheidung bei einer Beimengung von 6 Proz. zwischen 20 und 25 Minuten beobachtet, während ihn Kubli zu 14 Minuten angiebt. Grofse Differenzen in den beiderseitigen Resultaten ergeben zum Teil auch die betreffenden Chinincarbonatmessungen.

Was ferner die Art des Niederschlags betrifft, so habe ich stets beobachtet, dafs derselbe aus feinen Nadeln besteht, die meist flockenartig gruppiert sind. Erfolgt diese Abscheidung sehr langsam, so scheiden sich diese Nadeln auf den betreffenden Glaswänden zu warzen- oder haufenförmigen Gebilden gruppiert ab, die man nicht wohl als „gekörnt“ bezeichnen kann, wie Kubli gethan hat. Immerhin kann man in der Bezeichnung dieser Gebilde etwas wählerisch sein, doch glaube ich nicht, dafs derjenige, der sich nur vorübergehend mit diesen Abscheidungen befassen kann, wie etwa der Apotheker, gerade diese Ausscheidungen bezüglich ihrer Form stets richtig beurteilen wird.

Weit wichtiger scheint mir die Thatsache zu sein, dafs bei einer Beimengung von 6 Proz. Cinchonidin- oder Hydrochininsulfat bei einem halbstündigen Einleiten von Kohlensäure noch Spuren von Chinincarbonat sich bilden, und wenn diese Beimengung 7 Proz. beträgt, eine solche Ausscheidung ausbleibt. Man kann hieraus schliefsen, dafs, wenn ein Handelssulfat die erstere Erscheinung zeigt, es nicht mehr als 6 Proz. Beimengung (von Cinchonidin- und Hydrochininsulfat) enthält,

während wenn eine solche Abscheidung ausbleibt, ein Sulfat vorliegt, das wahrscheinlich mindestens 7 Proz. Beimengung enthält.

Von besonderem Interesse war für mich, die oben bezeichneten Handelssulfate in ihrem Verhalten der Kohlensäureprobe gegenüber kennen zu lernen. Es gaben

	Sulfat Ph. Russ. III		Sulfat Ph. Russ. IV.
Wasserprobe: Titer	14,1 ccm	14,8 ccm	9,7 ccm,
Kohlensäureprobe: Chinincarbonat	Spur	Geringe Spur	1,0 ccm.

So überaus glatt, ja ich möchte sagen bestechend glatt, die von Kubli bei seinen Proben erhaltenen Resultate sind, so lehren doch meine Versuche, dafs die bei der Kohlensäureprobe erhaltenen mit grofser Vorsicht aufzunehmen sind, wenn es sich um eine Verzögerung des Eintritts der Abscheidung um ein paar Minuten handelt. Kubli giebt selbst in dieser Beziehung ein lehrreiches Beispiel an, indem er bei einem Sulfat den Titer von 17 ccm und die ersten Spuren von Carbonat bei 15—16 Minuten beobachtete, woraus er auf eine Verunreinigung desselben von 7 Proz. schliefst; bei einem andern beobachtete er den Titer von 16,5 ccm, dagegen die Zeit von 18 Minuten, und nun sollte es 9 Proz. Verunreinigung enthalten, während es wohl mindestens von derselben Qualität war.

Für das obige gewöhnliche Sulfat (Ph. Russ. III = Ph. Germ. II) würde also nach der Kohlensäureprobe ein Gehalt von etwa 6 Proz. Beimengung anzunehmen sein, und da der Gehalt desselben an Cinchonidinsulfat nach einigen Bestimmungen, die ich in anderer Weise vorgenommen habe, allerdings bei früherer Gelegenheit, in keinem Falle über 4 Proz. betragen dürfte, so würde man auf Rechnung von Hydrochininsulfat etwa 2 Proz. zu setzen haben. Dies stimmt nun aber nicht mit dem Resultat der Wasserprobe überein, und mufste man daher zunächst annehmen, dafs noch ein anderes Sulfat, das Sulfat eines neuen Alkaloides, mit im Spiele sei. Ich habe deshalb eine gröfsere Menge Chininsulfat aus heifsem Wasser umkrystallisiert und die Mutterlauge, die ja das fragliche Alkaloïd enthalten mufste, näher untersucht, so zwar, dafs ich erst diese Mutterlauge mit Seignettesalz ausfällte und aus dem Niederschlag wieder das Sulfat darstellte und weiterhin, dafs ich aus der Mutterlauge, aus welcher die Fällung mit Seignettesalz erhalten worden, die restierenden Alkaloid-

mengen abschied und ebenfalls in Sulfat überführte. Es wurden nun beide Sulfate in einer Menge von 4 und 6 Proz. zu reinem Chininsulfat gebracht, allein jetzt nur einen Wasserverbrauch von 9,6 bezw. 9,8 ccm erzielt. Aufserdem konnten aus den Mutterlaugen der beiden Sulfalte kleine Mengen von Cinchonidin abgeschieden werden und wurde deutlich der Nachweis von Hydrochinin erbracht. Demnach ergiebt dieser Befund, dafs der beträchtliche Verbrauch von Wasser, wie derselbe beim gewöhnlichen Chininsultat in der Wasserprobe bemerkt wurde, weder von der Beimengung des Sulfats eines neuen Alkaloids noch von gröfseren Mengen von Cinchonidin- und Hydrochininsulfat bewirkt wird, sondern dafs in demselben eine natürliche Verbindung, sei es nun von Chinin mit Cinchonidin oder von Chinin mit Hydrochinin oder von Cinchonidin mit Hydrochinin, vorliegt, die in Form von in Wasser leicht löslichem Sulfat zur Wirkung kommt. Auf eine solche Verbindung wurde ich schon vor mehreren Jahren aufmerksam, als man bei der Darstellung von Chininsulfat hauptsächlich auf die cinchonidinreiche Rinde von Cinchona succirubra angewiesen war. Jedoch ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, dieselbe für sich darzustellen.

Die Kohlensäure- oder Carbodioxydprobe gestattet somit keine genaue Kontrolle der Resultate der Wasserprobe, und letztere selbst giebt zu Differenzen Veranlassung, die noch gröfser sein können, als die bisherigen, durch die offiziellen Proben erhaltenen. Zwar nimmt die Wasserprobe weniger Zeit in Anspruch, als z. B. die modifizierte Ammoniakprobe des deutschen Arzneibuches, 3. Ausgabe, allein sie gestattet durchaus nicht, dafs alle Verunreinigungen des Chininsulfats in Lösung bleiben, so dafs sie nun bestimmt werden könnten. Das Gleiche ist auch bei der Wasserprobe der Fall. Allerdings läfst sich nicht leugnen, dafs nach der letzteren Probe die Menge der Verunreinigung mehr zur Beobachtung gelangt als wie bei der modifizierten Ammoniakprobe, allein für den Apotheker kann die Frage nach der Menge der Verunreinigung gar nicht in Betracht kommen, sondern nur ob das Chininsulfat die vorgeschriebene Probe hält oder nicht hält.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich

Beiträge zur pharmazeutischen und chemischen Kenntnis der Cubeben und der als Verfälschung derselben beobachteten Piperaceenfrüchte.

Von Karl Peinemann.

(Eingegangen den 18. Dezember 1895.)

Der Gebrauch der Cubeben als Heilmittel schien in neuerer Zeit ein immer beschränkterer zu werden, es sah fast aus, als sollten dieselben das Schicksal so vieler anderer Drogen teilen, als sollten sie allmählich in der Rumpelkammer obsoleter Heilmittel ein bescheidenes Plätzchen angewiesen erhalten. Ganz unerwarteter Weise aber stieg der Verbrauch der Cubeben anfangs der achtziger Jahre bedeutend, so bedeutend, dafs die Kulturen nicht im Stande waren, den sich von Jahr zu Jahr mehrenden Bedarf zu decken. Die Preise erreichten eine erstaunliche Höhe und dieses ist wohl die Ursache, dafs seit 1885 versucht wird, zahlreiche Surrogate auf den Markt zu bringen, die mit der echten Cubebe wenig oder gar nichts zu thun haben. Die grofse Zahl der Verfälschungen liefs es wünschenswert erscheinen, dieselben übersichtlich zusammenzufassen, eine genaue systematische Untersuchung derselben vorzunehmen und zu zeigen, was gegenwärtig alles unter der Bezeichnung „Cubebe“ vorkommt.

Auch die Praxis wird aus einer solchen Arbeit vielleicht dadurch einen Nutzen ziehen, dafs ein in mancher Hinsicht sicher wertvolles Arzneimittel davor bewahrt wird, immer mehr in Miskredit zu kommen, wie es der Fall sein mufs, wenn der Gebrauch sich einbürgert, an Stelle der echten Droge Surrogate auf den Markt zu bringen, deren Heilwert im günstigsten Falle ein zweifelhafter ist. Es ist dieses der Zweck vorliegender Arbeit.

Während der Ausführung derselben gelangte ich zufällig in den Besitz einer gröfseren Menge einer falschen Cubebe, wodurch ich in den Stand gesetzt wurde, dieselbe in chemischer Hinsicht einer ausführlicheren Untersuchung zu unterziehen, was mir bei den

übrigen Sorten, von welchen mir immer nur sehr geringe Mengen zu Gebote standen, leider nicht möglich war.

Auch die Ergebnisse dieser Untersuchung bilden den Inhalt der folgenden Blätter.

Die sehr zahlreichen Cubebensorten, es waren derer über sechzig, erhielt ich durch die grofse Freundlichkeit der Herren Professor Dr. Beckurts-Braunschweig, Brückner-Lampe-Berlin, Caesar und Loretz-Halle, E. M. Holmes-London, Professor Dr. Schär-Strafsburg, B. Siegfried-Zofingen, Dr. Treub, Direktor des botanischen Gartens zu Buitenzorg, Professor Dr. Tschirch-Bern und Hofrat Professor Dr. Vogl-Wien. Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren für die aufserordentlich bereitwillige Zusendung von Untersuchungsmaterial, sowie für freundlichst erteilte Auskünfte auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

A. Historischer Teil.

Geschichte der Cubeben.

Die Cubeben lassen sich nicht früher als in der arabischen Medizin des Mittelalters nachweisen, wo sie den Namen Kabábeh, aus dem dann Cubebe entstanden ist, führen. Es ist dieses verhältnismäfsig sehr späte Auftauchen der Cubeben einigermafsen auffallend, wenn wir in Betracht ziehen, dafs die verwandte Droge, der Pfeffer, weit früher bekannt wurde. Diesen finden wir bereits sicher erwähnt bei Theophrast, dem Schüler des Aristoteles und Plato und können wir mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen, dafs derselbe im Abendlande durch den Feldzug Alexanders nach Indien bekannt wurde.

Ibn Sina, um 1006, giebt neben vielen anderen von ihm aufgezählten Eigenschaften des Kabábeh an, dafs es ein gutes harntreibendes, Blasengries und Blasensteine vertreibendes Mittel sei auch soll nach demselben Verfasser der Speichel, nach dem Kauen der Früchte, die geschlechtliche Thätigkeit erhöhen. Masudi[1]) (10. Jahrh.) weifs, dafs sie aus Java stammen, ebenso Marco Polo[2]) (13. Jahrh.).

Die Pflanze selbst hat man erst viel später kennen gelernt. Albertus Magnus[3]) (12. Jahrh.) nennt sie einen niedrigen Baum

---

[1]) Flückiger, Pharmakognosie S. 927.

[2]) Ebenda S. 927.

[3]) Ernst Meyer; Albertus Magnus, 2. Beitrag z. erneuert. Kenntnis d. bot. Leistungen. Linnaea XI. 1837. S. 565.

mit schmalen Blättern; gleicher Ansicht ist Konrad Megenberg[4]), noch Tabernaemontanus[5]) (Ende des 16. Jahrh.) vergleicht sie mit einem Apfelbaume, ebenso Schroeder[6]).

Pierre Pomet[7]) (17. Jahrh.) weifs, dafs sie eine Schlingpflanze ist, auch Clusius[8]) erwähnt sie bereits als solche. Wissenschaftlich beschrieben wurde die Pflanze durch Linné, filius 1781.

Offenbar gelangte die Droge schon frühzeitig nach Europa; den oben erwähnten Schriftstellern sei noch hinzugefügt, die Heilige Hildegard[9]) (12. Jahrh.), welche Cubebo anführt und ihm eine auffallend beruhigende Wirkung zuschreibt. Man könnte aber sagen, dafs diese Schriftsteller (Hildegard, Albertus Magnus, Megenberg) ihre Angaben anderen Autoren entnahmen, wir wissen jedoch, dafs Cubeben im Jahre 1153 in Aden Eingangszoll bezahlten auf dem Wege nach Europa[10]), sie waren dahin wohl auf dem Seewege gelangt. Im 14. Jahrh. treffen wir sie auf dem Landwege, der von Indien durch Asien führte, in Tauris[12]), schon im 13. Jahrh. sind sie in London, Frankreich, Deutschland und Spanien auf dem Markte nachzuweisen.[13]) Offenbar war der soeben genannte Landweg über Tauris und auch über Bagdad ein sehr beliebter und pflegte man besonders kostbare Aromata aus Indien auf dem sehr viel längeren und kostspieligeren Landwege auszuführen, weil man annahm, dafs sie auf dem kürzeren und billigeren Seewege (durch das Seewasser?) litten.

Vorzugsweise wurden die Cubeben jedenfalls als Gewürz verwendet, es ist aber falsch, zu sagen, dafs ihre arzneiliche Verwendung in Europa nicht über den Anfang dieses Jahrhunderts hinausreiche. (Braemer, Dymock, Dewèwre.) Allerdings ist es richtig, dafs ihre Verwendung als Arzneimittel fast aufgehört hatte, und dafs die englischen Militärärzte erst wieder die Aufmerksamkeit auf diese Droge lenkten, nachdem sie dieselbe bei ihren Hindudienern in Gebrauch gesehen hatten. Eine der ersten Arzneivorschriften, in welcher Cubeben wieder auftauchten, dürfte Pierquins „Potio antigonorrhoica" von 1818 sein, welche ein wässeriger oder weiniger Auszug der Früchte war.[13]) Aus den zahlreichen Beweisen für die frühzeitige medizinische Verwendung der Cubeben, auch in Europa, seien einige hier erwähnt:

---

[4]) Konr. v. Megenberg, Buch der Natur, herausg. v. Pfeiffer. 1861. S. 326.
[5]) Tabernaemontanus, Kräuterbuch, H. Bauhin 1731. II. S. 1331.
[6]) Schroeder, Pharmac. medico-chymica 1669. S. 3.
[7]) Pierre Pomet, Histoire générale des drogues 1694.
[8]) Garcia ab Orta, ed. Clusius 1601. I. S. 184.
[9]) Heilige Hildegard, Migne's Ausgabe 1147.
[10]) Edrîsî, Géographie, traduite par Amadée Jambert S. 51.
[11]) Heyd, Levantehandel im Mittelalter II., 83.
[12]) Flückiger, Dok. z. Geschichte d. Pharm. Nr. 6.
[13]) Pharmak. univers. Weimar 1832. I. S. 614.

So wendete die Schule von Salerno dieselben im 12. und 13. Jahrh. an [1]. Konrad von Megenberg [2] (14. Jahrh.) führt medizinische Verwendungen an. Tabernaemontanus [3] erwähnt ihren Gebrauch gegen eine ganze Reihe von Krankheiten. Sebiz [4] (1650) sagt: Cubebis officinis magis quam culinis inserviunt. Schröder [5] kennt „Confectio cubebarum cum saccharo", also mit Zucker überzogene Cubeben, ein Cubeben enthaltendes Theegemisch und das ätherische Oel, er sagt, dafs man sie selten gebrauche. Auch in vielen Pharmakopöen des vorigen Jahrhunderts wird der Cubeben Erwähnung gethan. So finden wir sie in der Pharmacopoea universalis J. R. Spielmann (1783), in der Pharmacopoea Wirtenbergica (1771) u. a. Auch im „Nucleus totius medicinae" [6] lesen wir von der mannigfachen Zubereitung und Anwendung der Cubeben als Heilmittel. Einen hochinteressanten Beweis für die auch früher stattgehabte Verwendung in der Medizin finden wir schliefslich in einer alten Dissertation über Cubeben vom Jahre 1705 [7]. Auch hier wird hervorgehoben, dafs „cubebae sunt aroma medicamentosum, minus alimentosum". In sehr ausführlicher Weise ergeht sich der Verfasser in der Beschreibung der verschiedensten Anwendungen in der Medizin und führt zum Schluss eine ganze Reihe von Heilmittelmischungen an, in welchen der Cubebe die wesentlichste Rolle zukommt.

Von Verfälschungen der Droge ist in dieser alten Zeit wenig die Rede, immerhin scheint sie nicht völlig davon verschont geblieben zu sein. So berichten Albertus Magnus [8] und Megenberg [9], dafs man sie mit Wachholderbeeren verfälsche, wie das Gleiche auch vom Pfeffer erwähnt wird.

Bei dem Bestreben der mittelalterlichen Medizin, möglichst die von den Alten gebrauchten Heilmittel zu verwenden und also die zur Verfügung stehenden mit den von den Alten genannten zu identificieren, kann es nicht Wunder nehmen, dafs man sich auch bemühte, die Cubeben mit einer im Altertum bekannten Droge in Uebereinstimmung zu bringen. So fafste für die Cubeben der Gedanke Wurzel, dieselben seien mit einer, in alter Zeit oft genannten Droge, dem Carpesium, identisch und noch im 16. Jahrh. finden wir Cubeben als Fructus Carpesiorum genannt. Carpesium wird von den alten Schriftstellern bald als eine Frucht, bald als ein Holz bezeichnet, als

[1] Flückiger, Pharmakognosie S. 927.
[2] Konr. v. Megenberg, l. c.
[3] Tabernaemontanus, l. c.
[4] Flückiger, l. c. S. 928.
[5] Schröder, l. c.
[6] Nucleus tot. med. v. Arth. Konr. Ernstingium. 1770. S. 355.
[7] Dissert. inaugur. med. de cubebis v. H. Fr. Teichmeyer, Jena 1705.
[8] Albert. Magnus, l. c.
[9] Konrad v. Megenberg, l. c.

letzteres scheint es in gewissen Beziehungen zum Zimt zu stehen. Es wird gegenwärtig angenommen, dafs man unter den als Carpesium bezeichneten Früchten diejenigen einer Xanthoxyleenart zu verstehen habe.

Zu der Annahme, dafs Carpesium mit Cubeben identisch seien, dürfte wohl in erster Linie die ähnliche Wirkung beider Veranlassung gegeben haben. Schon Paulus Aegineta[1]) erzählt von der Wirkung des Carpesiums auf den Harnapparat und schreibt demselben Heilwirkungen zu, welche sich mit den für Cubeben von älteren Autoren angegebenen vollständig decken. Möglich ist auch, dafs die als Carpesium bezeichnete Droge als Verfälschung oder Substitution der Cubebe aufgetreten ist, vielleicht mit solcher Beharrlichkeit, dafs man schliefslich zwischen Carpesium und Cubeben nicht mehr zu unterscheiden wufste. Dieser Grund für die Uebertragung der Bezeichnung Carpesium auf die Cubebe erscheint nicht mehr so gewagt, wie auf den ersten Blick, wenn man erwägt, dafs noch in allerneuester Zeit Xanthoxyleenfrüchte, wahrscheinlich die von Evodia rutaecarpa Benth., als Cubeben vorgekommen sind und wenn man bedenkt, dafs dem berühmten Bruder der Cubebe, dem Pfeffer, etwas ähnliches passierte. Im 16. Jahrh. wird ihm verschiedentlich eine Frucht substituiert, die den Namen Fagara führt und welche von Xanthoxylum Budrunga DC. und Xanthoxyl. Rhetsa DC. geliefert wurde.

Unter dem Namen Faghireh beschreibt bereits Ibn Sina (1006) Xanthoxyleenfrüchte.

Noch heutigen Tages werden solche Früchte als scharfschmeckendes Gewürz verwendet, so bei den Chinesen, welche eine Xanthoxyleenart „Hwa-tseau“ oder Pfefferblume nennen, auch in Japan sind die Früchte von Xanthox. piperitum in Gebrauch.[2]) Eine ganze Anzahl von Früchten aus der Familie der Xanthoxyleen führt Rosenthal[3]) als scharfschmeckend an, so Xanth. ternatum Sw., Xanth. alatum Roxb., Xanth. senegal. DC., Xanth. piperit. DC., deren Samen, baccae Fagarae seu Piper japonicum, wie schon erwähnt, als Gewürz dienen. Die reifen Samen von Xanth. Rhetsa DC. sollen fast die Schärfe des schwarzen Pfeffers besitzen.

Wir sehen also, dafs Xanthoxyleenfrüchte zur Verfälschung resp. Substitution des Pfeffers gedient haben, andererseits läfst sich aber nachweisen, dafs die Beziehungen der Fagara zu den Cubeben entschieden gröfsere sind. So finden wir bei Háji-Zein und Attár, welche im Jahre 1368 schrieben, erwähnt, dafs die Perser Fagara unter dem Namen „Kabábe i kusháde h“ (Cubeben mit offenem Mund) kannten, so dafs sie hier direkt unter dem alten Namen

[1]) Paulus Aegineta, Basilea 1546 L. VII p. 586.
[2]) Dymock, Pharmacographia Indica, Vol. I. S. 256.
[3]) Synopsis plantarum diaphoricarum, S. 874 u. 875.

der Cubeben genannt wird. In der That ist diese Bezeichnung gar nicht ungeschickt gewählt, wenn man die braune Farbe der Fagarafrüchte und ihre im Reifezustande auseinander klaffende Fruchtschale in Betracht zieht. Auch C. Bauhin[1]) betont ausdrücklich die Aehnlichkeit der als Fagara bezeichneten Droge mit Cubeben, wobei wohl kaum an die echten gedacht werden kann.

Fassen wir das hier Gesagte zusammen, so dürfte daraus hervorgehen, erstens, dafs wir unter Carpesium Xanthoxyleenfrüchte zu verstehen haben und dafs diese zweitens mit der als Fagara bezeichneten Substitution des Pfeffers zum mindesten nahe verwandt, wenn nicht identisch sind, ein nicht uninteressanter Beweis, in ein wie hohes Alter Substitutionen von Drogen, die noch heute vorkommen, hinaufreichen können.

Geschichte der Bestandteile.

Mit der Analyse der Cubeben haben sich verschiedene Forscher beschäftigt, so von älteren: Vauquelin[2]), Trommsdorff[3]), Monheim[4]) u. a. m. Neuere Arbeiten haben geliefert: Bernatzik[5]), Schmidt[6]) und Schulze[7]). Erst durch diese letzteren Arbeiten und namentlich durch die sehr ausführliche von Schmidt haben wir Kenntnis von sämtlichen in den Cubeben enthaltenen Stoffen bekommen, von welchen als wichtigste zu nennen sind: Aetherisches Oel, fettes Oel, Cubebin, Cubebensäure und indifferentes Harz. Die bekannte therapeutische Wirkung der Droge kommt nur den letzten beiden Bestandteilen zu.

Das ätherische Oel war bereits verhältnismäfsig früh bekannt, nach Flückiger[8]) wird dasselbe in dem Inventar der Ratsapotheke zu Braunschweig 1609 aufgeführt. Wir können hinzufügen, dafs es schon im Jahre 1580 in einer Beschreibung der Frankfurter Messe erwähnt wird[9]). Dafs man so verhältnismäfsig frühzeitig die Cubeben der Destillation mit Wasserdämpfen unterwarf, kann nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dafs das ätherische Oel des verwandten Pfeffers schon in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts von Valerius Cordus dargestellt wurde.

---

1) Tabernaemontanus, l. c.
2) Buchner's Repert. d. Pharm. Bd. XI. S. 339.
3) Trommsdorff's Journ. d. Pharm. Bd. XX. S. 69.
4) Buchner's Repert. d. Pharm. Bd. 44. S. 199.
5) N. Repert. d. Pharm. Bd. 14. S. 98.
6) Archiv d. Pharm. 1870 S. 1.
7) Archiv d. Pharm. 1873 S. 393.
8) Flückiger, Pharmakognosie.
9) Flückiger, Dokumente z. Geschichte d. Pharm.

Das Oel ist in den Cubeben in sehr wechselnden Mengen enthalten, die Ausbeute kann nach Schimmel & Co.[1]) zwischen 7 und 16 pCt. schwanken. Auch die Farbe desselben ist nicht immer dieselbe, sie wird beeinflufst durch ein in den letzten Fraktionen enthaltenes blaues Oel, welches je nach Alter oder vielleicht auch nach dem verschiedenen Reifezustande der Früchte in gröfserer oder geringerer Menge vorhanden sein kann. Das zuerst übergehende Oel ist farblos, dünnflüssig und stark lichtbrechend, während die später übergetriebenen Anteile dickflüssiger, stark gefärbt und weniger stark lichtbrechend sind. Schmidt unterscheidet daher zwischen einem leichten und einem schweren Oele.

Mit der Untersuchung des Cubebenöles haben sich aufser den genannten Forschern eingehender beschäftigt: Oglialoro[2]), welcher nachwies, dafs dasselbe aus einer geringen Menge eines zwischen 158—163° siedenden linksdrehenden Terpenes, einem stärker linksdrehenden, bei 264° übergehenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{24}$, welcher mit HCl eine krystallinische Verbindung eingeht und aus einem wahrscheinlich ebenfalls obiger Formel entsprechenden Kohlenwasserstoff, der sich nicht mit HCl vereinigen läfst, besteht. Wallach[3]) bestätigt die schon früher gemachte Beobachtung, dafs das Cubebenöl auch unter 200° siedende Anteile enthält. Er stellte aus diesen die Chlorwasserstoffverbindung $C_{10}H_{16}$, 2HCl dar, wies also die Anwesenheit von Dipenten in dem Oele nach. Wallach gab dem in der bei 250—270° übergehenden Hauptmenge enthaltenen Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, ein Kohlenwasserstoff, welcher sich weit verbreitet im Pflanzenreiche vorfindet, den Namen Cadinen. Wir können jetzt also sagen, das Cubebenöl besteht im Wesentlichen aus Dipenten und Cadinen.

Aus dem Oele älterer Cubeben scheidet sich bei längerer Abkühlung der Cubebenkampher aus, ein in geruchlosen, rhombischen Oktaëdern krystallisierender Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}.H_2O$, welcher zuerst von Blanchet und Sell[4]) näher studiert wurde.

Das Cubebin, etwa gleichzeitig von Cassola und Monheim entdeckt, wurde zuerst von Soubeiran und Capitain[5]) krystallisiert erhalten. Es findet sich nach Schmidt zu etwa 2,5 Proz. in den Cubeben. Mit konz. Schwefelsäure giebt es die prachtvoll purpurviolette Färbung, welche als charakteristische Reaktion für echte Cubeben anzusehen ist, auch giebt es eine Reihe von Reaktionen,

---

[1]) Schimmel & Co., Berichte.
[2]) Berichte 1875, S. 1357.
[3]) Annalen d. Chem. 238, S. 78.
[4]) Annalen d. Chem. 6, S. 294.
[5]) Journ. Pharm. (2) 25, S. 355.

welche leicht mit denjenigen gewisser Alkaloide verwechselt werden können.[1]) Mit der Konstitution, Darstellung verschiedener Derivate etc. beschäftigte sich Weidel.[2]) Derselbe stellte durch Einleiten von N_2O_3 in ätherische Cubebinlösung das Nitrocubebin, $C_{10}H_9(NO_2)O_3$ dar; durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cubebin erhielt er Oxalsäure und Pikrinsäure.

Ich will hier schon bemerken, dafs ich beim Behandeln des Cubebins mit Salpetersäure zu einem wesentlich anderen Resultate kam, ich erhielt nur als vollständig nebensächliche Einwirkungsprodukte Oxalsäure und Pikrinsäure in sehr geringen Mengen, der Hauptsache nach aber einen Nitrokörper in wohl ausgebildeten Krystallen, von welchem später die Rede sein wird.

Durch Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelöstes Cubebin gelangte Weidel zu dem Körper $C_{10}H_7Br_3O_3$, welcher wohl unrichtig als Tribromcubebin in manchen Lehrbüchern bezeichnet wird, da er vielmehr ein durch Wasseraustritt entstandenes Bromsubstitutionsprodukt darstellt. Kaliumhydroxyd mit Cubebin geschmolzen, lieferte genanntem Verfasser: Kohlensäure, Essigsäure und Protocatechusäure als Zersetzungsprodukte.

Pomeranz[3]) beschäftigte sich mit Erforschung der Konstitution des Cubebins, es gelang ihm unter den Oxydationsprodukten desselben Piperonylsäure nachzuweisen, entstanden durch Oxydation von Cubebin mittels Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung. Er konnte ferner eine Hydroxylgruppe im Cubebin nachweisen, indem er dasselbe durch Einwirkung von Benzoylchlorid esterifizierte. Eine weitere Bestätigung der Alkoholnatur des Cubebins lieferte ihm der Versuch, dieses nach der Liebermann'schen Methode zu acetylieren, wodurch er allerdings nicht das zu erwartende Acetylderivat, sondern den Cubebinaether erhielt. Pomeranz gelangt so schliefslich zur Aufstellung einer Formel, die allen genannten Reaktionen Rechnung trägt, dennoch aber nicht die richtige sein dürfte, da Cubebin, als optisch aktiver Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten mufs, dieses aber in der von Pomeranz aufgestellten Formel nicht enthalten ist.

A. Angeli und P. Mole[4]) studieren die Frage, ob es nicht möglich sei, Cubebin $(C_{10}H_{10}O_3)_2$ in Diisosaffrol $(C_{10}H_{10}O_2)_2$ überzuführen und damit aus der Konstitution des letzteren Schlufsfolgerungen auf diejenige des ersteren zu ziehen. Die Verfasser sind mit ihren Arbeiten zur Zeit noch nicht zu einem Abschlufs gelangt. Aus ihren vorläufigen Mitteilungen ist vielleicht erwähnenswert, dafs sie bei

---

[1]) Schaer, Reaktionen d. Cubebins, Archiv d. Pharm. 1887.
[2]) Wiener academ. Sitzungsberichte (2) 74, S. 377.
[3]) Monatshefte f. Chem. 1887, S. 466 und 1888, S. 323,
[4]) Gazzetta chimic. ital. 1894, S. 127.

Einwirkung von Brom auf Cubebin unter genau den von Weidel gegebenen Bedingungen zu einem Bromprodukte gelangt sind, welches mit dem von Weidel dargestellten nicht identisch ist. Während der von letzterem dargestellte Körper der Formel $C_{10} H_7 Br_3 O_3$ entspricht, kommt dem von Angeli und Mole erhaltenen die Formel $C_{10} H_8 Br_2 O_2$ zu.

Eykmann[1]) stellte nach der kryoskopischen Methode für Cubebin die Molekularformel $C_{20} H_{20} O_6$ fest.

Die Cubebensäure, eine Harzsäure, für welche Schmidt die Formel $C_{13} H_{14} O_7$, Schulze aber $C_{28} H_{30} O_7$, H_2O aufstellte, wurde schon von Monheim beobachtet, von Bernatzik aber erst genauer beschrieben, von Schmidt und auch von Schulze ausführlicher untersucht. Sie bildet eine weifse, harzartige, zu etwa 1,7 % in den Cubeben enthaltene, nicht krystallisationsfähige Masse, welche nach Schmidt bei 56°, nach Schulze bei 45° schmilzt und sich an der Luft allmählich bräunt. Ihre Reaktion ist nur schwach sauer. Mit Ausnahme des Natriumsalzes, dessen Darstellung in Krystallen Schulze gelang, sind sämmtliche Salze nur in amorphem Zustande erhalten worden.

Das fette Oel der Cubeben bildet eine ziemlich dickflüssige, bei 0° salbenartig erstarrende, in kaltem Alkohol langsam, aber vollständig sich auflösende Masse von tief olivengrüner Farbe.

Das indifferente Harz, welches neben der Cubebensäure den wirksamen Bestandteil der Cubeben ausmacht, bildet eine gelbbraune Masse, welche sich leicht in Alkohol, schwer in Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff auflöst. Nach Schmidt entspricht seine Zusammensetzung der empirischen Formel $C_{13} H_{14} O_5$.

Handelsgeschichtliches und Uebersicht der beobachteten Verfälschungen.

Der Handelswert der Drogen ist von jeher ein schwankender gewesen, standen dieselben hoch im Preise, so reizte der zu erzielende Gewinn die Sammler, Pflanzer und Exporteure zu gröfseren Zufuhren, sanken sie dann in Folge des Ansammelns von Vorräten, welche die voraussichtliche Nachfrage auf Jahre hinaus zu decken im Stande waren, unter eine gewisse Norm, so fanden genannte Kreise, dafs sie ihre Zeit mit nutzbringenderen Beschäftigungen, als mit dem Einsammeln oder Kultivieren von Arzneipflanzen verbringen könnten, die Zufuhren blieben aus und der Preis ging naturgemäfs wieder in die Höhe, worauf dasselbe Spiel von vorne anfing. Solche regelmäfsigen Schwankungen sind überall zu bemerken und leicht zu konstatieren, daneben treten aber bisweilen ganz plötzliche abnorme auf, deren Ursachen durchaus nicht immer sofort in die Augen springen, sodafs

[1]) Berichte, 23, S. 856.

die Nachforschung nach diesen oftmals interessant ist. Eine solche abnorme plötzliche Schwankung läfst sich bei den Cubeben konstatieren.

Einen ungewöhnlich niedrigen Wert hatten Cubeben Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre, wo derselbe kaum ein Drittel des früheren erreichte. Im Jahre 1873 zeigte sich eine plötzliche, doch nur vorübergehende Besserung. Es wurde behauptet, dafs in Java, wegen nicht mehr lohnend gewesener Kultur, die Stauden herausgerissen und durch Pfefferanpflanzungen ersetzt seien. Die Spekulation bemächtigte sich der Droge, es wurde in Holland alles, was nur zu haben war, aufgekauft und die Preise um mehr als 50 Proz. in die Höhe getrieben. Die Ursache dieser plötzlichen Erhöhung konnte sich nicht mit Sicherheit ermitteln lassen, nach der einen Angabe soll der Krieg Hollands mit Atschin, durch welchen das Ausbleiben fernerer Zufuhren erwartet wurde, der Grund gewesen sein, nach anderer Lesart soll die Droge damals von Frankreich sehr begehrt worden sein, um zum Vermischen, resp. Verfälschen des Pfeffers zu dienen. Wie dem aber auch sei, Thatsache ist, dafs der Wert der Cubeben in sehr kurzer Zeit wieder auf den früheren niedrigen Stand angelangt war. Bis zum Jahre 1880 war der Artikel nur geringen Preisschwankungen unterworfen, zu welcher Zeit dann aber ein plötzlicher Umschwung eintrat. Amerika, welches übrigens schon immer eine ganz besondere Liebhaberei für Cubeben gehabt hatte, hatte auf einmal dieselben als hervorragendes Universalmittel erkannt und empfahl besonders ihre Anwendung gegen katarrhalische Leiden und ihren Gebrauch gegen Asthma in Form von Cigaretten. Von Amerika aus wurde nun alles was an Cubeben zu haben war, aufgekauft, so dafs der Preis derselben eine noch nie dagewesene Höhe erreichte. Es möge gestattet sein hier die interessanten Preisschwankungen für die letzten Jahre anzuführen, interessant, weil meines Wissens noch nie eine Droge ähnliche durchzumachen gehabt hat:

Das halbe Kilogramm bester Ware wurde, auf dem Weltmarkte gekauft, in Cents holländischer Wärung bezahlt mit:

1875	1876	1878	1879	1880	1881	1882	1883
11 Cts.	14 Cts.	21 Cts.	33 Cts.	55 Cts.	85 Cts.	125 Cts.	240 Cts.

1884	1887	1888	1889	1890	1891
245 Cts.	300 Cts.	325 Cts.	340 Cts.	300 Cts.	130 Cts.

1892	1893	1894
65 Cts.	45 Cts.	25 Cts.

Leider war es mir nicht möglich, aus der Litteratur auch die Ausfuhren von Java festzustellen, die Vorräte der Hauptstapelplätze London und Amsterdam gaben ebenfalls keine Anhaltungspunkte, da grofse Posten direkt nach Amerika exportiert wurden. Ich mufs mich daher darauf beschränken, den Export Java's während der Jahre 1889—94, für welche Ziffern vorliegen, hier anzuführen. Derselbe giebt

immerhin ein Bild, in welch grofsem Mafsstabe die Ausfuhr durch die starke Preissteigerung beeinflufst worden ist.

Die Ausfuhr von Java betrug in Piculs (1 Picul = $60^1/_2$ kg)

vom 1.	Juli	1889	bis 30.	Juni	1890	= 1353	Piculs.
„ 1.	„	1890	„ 30.	„	1891	= 1378	„
„ 1.	„	1891	„ 30.	„	1892	= 2207	„
„ 1.	„	1892	„ 30.	„	1893	= 3244	„
„ 1.	„	1893	„ 30.	„	1894	= 3946	„

Bei der grofsen Nachfrage, welche um 1880 begann, waren die vorhandenen grofsen Vorräte, welche in Amsterdam und London lagerten, bald zusammen geschmolzen, und da auch Java und Ostindien, wo die Cubebenanpflanzungen anderen Kulturen hatten weichen müssen, nicht in einer der Nachfrage entsprechenden Weise für Zufuhren sorgen konnten, so ist der riesige Aufstieg im Preise wohl erklärlich. Wie bei fast allen Drogen, wenn sie recht hoch im Preise stehen, der Fälscher sein Handwerk beginnt und minderwertige, verdorbene, oder gar vollständig von der eigentlichen verschiedene Waare an den Mann zu bringen sucht, so war dieses Schicksal den Cubeben ebenfalls nicht vorenthalten. Bis zum Jahre 1885 hatte man von Verfälschungen der Cubeben wohl hier und da ausnahmsweise etwas gehört, doch waren eigentliche absichtliche Unterschiebungen anderer Früchte wenig beobachtet, jedenfalls in gar keinem annähernden Verhältnisse zu der in diesem Jahre beginnenden Ueberflutung mit allen möglichen Surrogaten stehend.

Als Verfälschungen resp. Verwechslungen werden vor 1885 vornehmlich erwähnt [1]) (vergl. auch Historisches): Fructus Rhamni cathart., Fruct. Amomi, Piper ribesioides Wall., Cubeba Neesii Miq., Piper nigrum, Piper caninum Miq., Piper anisat. Humb. u. Bonpl., Piper crassipes Korth., Piper Lowong Bl. Es mufs hier auffallen, dafs einige dieser Früchte gerade jetzt, wo doch Verfälschungen der Cubeben im grofsen aufgetreten sind, nicht mehr als Substitution der letzteren angetroffen werden, obgleich das Studium der falschen Sorten naturgemäfs ein weit eingehenderes und zuverlässigeres geworden ist. Es liegt daher die Wahrscheinlichkeit nahe, dafs die damalige richtige Bestimmung der Verfälschungen nicht über allen Zweifel erhaben ist.

Eine verschiedentlich erwähnte „Beisorte“ mag ebenfalls hier ihren Platz finden, sie soll aus völlig ausgereiften Cubeben bestehen und ist daher unzulässig, da, wie bekannt, nur die unreifen Früchte die Handelsware bilden sollen. Schliefslich möge noch Piper borbonnense hier angeführt werden, der vielleicht hier und da auch als Verfälschung

[1]) Pharmakognosien von Schroff 1853, S. 114, Wiggers 1853, S. 141, Flückiger 1867, S. 614, Henkel 1867, S. 347, Wigand 1879, S. 286, u. a. m.

vorgekommen sein mag, wenigstens wird er von Martius[1]) in seiner Pharmakognosie unter „Cubeben" erwähnt. Martius sagt: „Cubeben von Bourbon sollen von der Gröfse eines Hirskornes sein", und in der That sind die mir vorliegenden Früchte von Piper borbon. von auffallender Kleinheit.

Wie gesagt, alle diese verschiedenen Früchte waren wohl als Verfälschungen auch früher schon vorgekommen, dieselben hatten aber doch niemals eine beunruhigende Ausdehnung erreicht und hatten auch niemals ein übermäfsiges Interesse erregt. Ganz anders von 1885 an. Die von diesem Jahre an auftauchenden Surrogate bestehen im grofsen und ganzen allerdings auch nur aus den oben erwähnten Früchten, doch die grofse Masse der nun an den Markt gebrachten Verfälschungen ist es, was die Aufmerksamkeit erregen mufste.

Naturgemäfs finden wir in der englischen Litteratur die erschöpfendsten und weitaus zahlreichsten Angaben hierüber. Es würde zu weit führen, wollte ich an dieser Stelle eine genaue Beschreibung der aufgetretenen Verfälschungen geben, ich begnüge mich deshalb hier mit kurzen Litteraturangaben. So wird das Auftauchen falscher Cubeben, und zwar von Daphnidium Cubeba N. ab E. im Pharmaceutical Journal and Transactions[2]) erwähnt. W. Kirkby giebt ebendaselbst, Seite 653, eine genaue Beschreibung einer gröfseren, helleren Sorte, mit stärkerem Stiel und abweichendem Geruch. S. 909 erwähnt Holmes falsche Cubeben, welche einen an Macis erinnern den Geruch und einen bittereren Geschmack als die echten Früchte besitzen. S. 1005 spricht Ed. Gravill von „spurious cubebs", ohne aber nähere Beschreibung zu geben. In derselben Zeitschrift[3]) wird über Krankheitserscheinungen beim Gebrauche des Cubebenpulvers geklagt. Es zeigte sich bei näherer Untersuchung des Pulvers, dafs dasselbe aus stark mit Daphnidiumfrüchten untermischter Droge hergestellt war. Ebendaselbst S. 197: Auftreten falscher Cubeben in New-York. S. 545: Auftreten solcher in England. In demselben Journal[4]) werden Früchte beschrieben, welche in Farbe und Gröfse den echten gleichen, keinen Stiel besitzen, mit einem fünfzähnigen Kelch, zwei vertikalen Eindrücken und zwei rechtwinklig auf denselben stehenden Erhöhungen. Im gleichen Bande, S. 508: Es wurden zwischen offizinellen Cubeben Früchte von Evodia rutaecarpa Benth. und vielleicht noch anderen Rutaceen gefunden. S. 621 wird eine Sendung beschrieben, die aus Rhamnusfrüchten, unreifen Früchten des schwarzen Pfeffers, Pfefferstielen, Blüten von Alpinia und einigen echten

[1]) Martius, Pharmakognosie 1832, S. 223.
[2]) Pharm. Journ. and Trans. Ser. III (15) S. 614.
[3]) Pharm. Journ. and Trans. Ser. III (15) S. 107.
[4]) Pharm. Journ. and Trans. Ser. III (17) S. 310.

Cubeben bestand. Kirkby[1]) bespricht eine Cubebe, welche im Pericarp Sklerose enthält. S. 461 werden hellere Früchte, anscheinend unreife Cubeben erwähnt, auch S. 846 werden unreife Früchte angeführt. In derselben Zeitschrift[2]) wird von Früchten berichtet, die grauer und stärker gerunzelt sind, als die echte Droge, und die mit konz. Schwefelsäure keine Cubebinreaktion geben. Ich kann hier nicht unterlassen, einige Worte hinsichtlich der mehrfach als Verfälschung erwähnten unreifen Cubeben zu bringen. Es ist der Ausdruck „unreif" meiner Ansicht nach bei Verfälschungen von Cubeben nicht gerade am Platze. Die Handelsware, die echten Cubeben, soll ja gerade in unreifem Zustande gesammelt werden und als unreife Früchte finden sich dieselben auch in allen Pharmakopoeen beschrieben. Uebrigens sind auch ganz junge, echte Cubeben stets ohne weiteres zu erkennen.

Der falschen Cubeben wird auch von Gehe und Co[3]) Erwähnung gethan, ebenso beschreibt Vogl[4]) verschiedene ihm zu Gesicht gekommene Sorten unechter Früchte.

Ich möchte nicht behaupten, daſs alle vorliegenden Verfälschungen absichtliche gewesen sind, bei dem Mangel an echten Cubeben und bei dem in Aussicht stehenden groſsen Gewinn, haben die Javaner, denen wohl keine groſsen botanischen und pharmakognostischen Kenntnisse zur Seite stehen, in ihrem Uebereifer sicher oft alle nur irgend erreichbaren Früchte, sofern dieselben nur einige Aehnlichkeit mit Cubeben hatten, in gutem Glauben als solche verkauft.

Bei manchen Surrogaten fiel die Erkennung für ein einigermaſsen geübtes Auge nicht schwer, fremde Früchte, wie Tetranthera, Daphnidium, Rhamnus, waren ohne besondere Untersuchung leicht zu erkennen. Rhamnusfrüchte können meiner Meinung nach nicht einmal als eigentliche Verfälschung betrachtet werden, sondern sind mehr als Verunreinigung anzusehen. Sie kommen doch wohl eher aus Unachtsamkeit, als aus schlechter Absicht, beim Sammeln unter die guten Cubeben und sind in den meisten Handelssorten letzterer zu finden. Vielleicht läſst sich ihr Vorkommen nicht unpassend mit der Beimengung vergleichen, welche gewisse Sorten von Fol. Sennae durch Arghelblätter in regelmäſsiger Weise erfahren.

Etwas leichtere Verwechslung könnte schon stattfinden, bei den aus einer anderen Abteilung der Gattung Piper stammenden, ungestielten Piperaceenfrüchten wohin z. B. schwarzer Pfeffer und die von Prof. Vogl[5]) beschriebenen „falschen Cubeben 1893" gehören würden. Gröſsere Schwierigkeiten bereiten die, wie die echte Cubebe, der gleichen

---

1) Pharm. Journ. and Trans. Ser. III (18) S. 269.
2) Pharm. Journ. and Trans. Ser. III (21) S. 614.
3) Gehe & Co., Handelsberichte 1885 u. folg.
4) Pharm. Post 1894. S. 482. Vogl, über Cubebensorten.
5) Vogl, l. c. S. 482.

Abteilung Cubeba, Schwanzpfeffer, angehörenden, mit sogenanntem Stiel versehenen Früchte. Ich sage „sogenannt", da der Ausdruck „Stiel" im morphologischen Sinne als unrichtig bezeichnet werden mufs. Die Früchte besitzen keinen Stiel (pedunculus), sind also wie andere Piperaceenfrüchte sitzend und haben nur einen stielartigen Fortsatz des Pericarps. Zur Unterscheidung der verschiedenen, zur Abteilung Cubeba gehörenden Früchte ist mikroskopische und chemische Prüfung erforderlich. Mikroskopische allein reicht meines Erachtens nicht aus, da Sorten mit völlig identischem Bau bei ihrer Behandlung mit mikrochemischen Reagentien wesentliche Unterschiede zeigen. So giebt es, um ein Beispiel anzuführen, drei Varietäten von Piper Cubeba, welche von den Eingeborenen Java's als Rinoe katoentjar, R badak, R. tjaroeloek bezeichnet werden und von welchen ich die ersten beiden durch Herrn Dr. Treub-Buitenzorg erhielt. Die beiden Sorten waren äufserlich durchaus ähnlich und liefsen auch mikroskopisch sich durch nichts von einander unterscheiden. Beim Behandeln der Schnitte mit konz. Schwefelsäure zeigte sich aber bei der einen Frucht (var. katoentjar) die intensive purpurviolette Färbung, also die charakteristische Reaktion für Cubebin, während die andere (var. badak) bei gleicher Behandlung eine durchaus gelbe Farbe zeigte, ein Beweis, dafs letztere kein Cubebin enthält. Ich bemerke hierbei, dafs beide untersuchten Sorten sich in völlig gleichem Reifezustande befanden.

Ob dergleichen Unterschiede in botanischer Hinsicht als durchgreifend genug zu betrachten sind, um eine Trennung der Art Piper Cubeba als wünschenswert erscheinen zu lassen, wage ich nicht zu entscheiden. Im allgemeinen wird man sagen können, dafs die Botaniker abgeneigt sind, solche Unterschiede systematisch zu verwenden, vielleicht mit Recht. Ich erinnere hier nur an den Mandelbaum, von welchem eine Varietät süfse, eine andere bittere, Amygdalin enthaltende Früchte hervorbringt. Trotzdem dieselben in chemischer Hinsicht sehr grofse Verschiedenheit zeigen, hat man doch nicht auf Grund derselben eine Trennung der Art für angezeigt gehalten.

Als ich mit dem mikroskopischen Teil dieser Arbeit bereits vollständig fertig war, wurde mir zufällig durch ein Referat im Pharm-Journ. and Trans. Kenntnis von der durch A. Dewèwre ausgeführten sehr ausführlichen Arbeit über den gleichen Gegenstand. Eine genaue Einsicht der Originalarbeit[1]) zeigte mir, dafs A. Dewèwre bei der mikroskopischen Untersuchung von den gleichen Gesichtspunkten ausging und auch im Wesentlichen zu ähnlichen Resultaten gelangte, wie ich. Ich werde daher bei Aufzählung der von mir gefundenen Ergebnisse das Unwesentliche fortlassen und mich mit der Angabe des

[1]) Dewèwre, Recherches s. le cubèbe etc. Annales publ. p. la soc. royale des sciences med. et natur. de Bruxelles, T. 3 1894.

Hauptsächlichen begnügen. Obgleich dasselbe mit den von Dewèwre gefundenen Ergebnissen im Grofsen und Ganzen übereinstimmt, so glaube ich die Resultate meiner Untersuchungen in ihren hauptsächlichsten Zügen auch noch mitteilen zu sollen, einmal, da ich in einigen Punkten zu anderen Resultaten gelangte als Dewèwre und da ich weiter glaube, dafs auch die Mitteilung derjenigen Thatsachen, die mit den von Dewèwre gefundenen übereinstimmen, nicht überflüssig erscheint, weil sie immerhin eine Bestätigung bringen.

B. Pharmakognostischer Teil.

Beschreibung der echten Cubebe.

Bevor ich zur Beschreibung der falschen Cubeben übergehe, erscheint es mir notwendig, an dieser Stelle eine Besprechung des Baues der echten Cubebenfrucht einzuschalten, da die Angaben über denselben teilweise nicht korrekt, teilweise nicht erschöpfend sind.

Die Frucht entwickelt sich aus dem Fruchtknoten und dem orthotropen Ovulum; dieses, welches den Samen liefert, hängt auch in der reifen Frucht nur am Grunde mit dem Pericarp zusammen, die Samenschale verwächst also nicht mit letzterem, wie es beim Pfeffer und bei zahlreichen anderen Piperaceenfrüchten, die später als Verfälschungen der Cubeben zu betrachten sein werden, der Fall ist. Es kann daher beim Durchschneiden der Frucht der Samen mit Leichtigkeit losgelöst werden.

Betrachten wir zunächst den Querschnitt durch das Pericarp (Fig. II), so sehen wir als äufserste Schicht die von einer Cuticula bedeckte Epidermis (ep.) Die stark verdickten Aussenwände der Epidermiszellen zeigen auf der Innenwand Einkerbungen. Die Zellen selbst sind langgestreckt, polyëdrisch und mit einem braunen Farbstoff angefüllt, welcher der Droge die bekannte Farbe verleiht. In ihnen erkennt man bei aufmerksamer Beobachtung und genügend starker Vergröfserung vereinzelt rhombische Oxalatkrystalle. In gröfseren Mengen, wie sie Dewèwre gesehen zu haben angiebt, (derselbe fand die Zellen damit vollgestopft), habe ich dieselben auch bei Durchmusterung einer grofsen Anzahl Schnitte niemals beobachten können.

Es folgt nun nicht wie meistens angegeben wird, die äufsere Steinzellenschicht (a. st.) unmittelbar unter der Epidermis, sondern dieselbe wird von letzterer oft ganz durch eine aus 1—3 Zelllagen bestehende Schicht, welche nicht farbstoffhaltig ist, getrennt. An diese Zellen lehnt sich die hypoepidermale, hie und da von parenchymatischen Zellen unterbrochene Steinzellenschicht, welche sich stellenweise durch Aneinanderlagerung von 2—3 Sklereiden verstärkt. Die Gestalt der Steinzellen ist eine mannigfaltige, vorwiegend polyedrische.

Sie sind verhältnismäſsig stark verdickt und mit zahlreichen Tüpfeln versehen.

An diese Sklereidenschicht legt' sich unmittelbar an die räumlich weitaus bedeutendste, aus Parenchymzellen gebildete Schicht des Pericarps. Sie läſst sich deutlich in eine breite, äuſsere (ap.), bis zu den Gefäſsbündeln reichende und in eine schmälere, innere (ip.) gliedern. Erstere besteht aus groſsen dünnwandigen, Stärke und fettes Oel enthaltenden Zellen. Die zahlreichen kleinen Fetttröpfchen färben sich beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure vorübergehend schön blau. Auſserdem finden sich eingestreut in diese Schicht die zahlreichen, aetherisches Oel führenden Sekretzellen (oe), in welchen man häufig kleine, aus Cubebinkrystallen bestehende Nadeln erkennen kann. Die Wandungen dieser Zellen sind verkorkt.

Es fiel mir auf, daſs die Stärkekörner des Pericarps zuweilen nicht als differenzierte Körner, sondern mehr oder weniger als formlose Masse: Stärkekleister, bei der Behandlung mit Jod zu erkennen sind. Es wird dieses darauf zurückzuführen sein, daſs die Eingeborenen die Früchte mit heiſsem Wasser abbrühen, die Behandlung aber nur so kurze Zeit ausdehnen, daſs wohl das Amylum des Pericarps, nicht aber dasjenige des Perisperms davon beeinfluſst wird. Von diesem Abbrühen berichtet schon Garcia ab Orta (16. Jahrh.), es sollte den Zweck haben, die anderweite Kultur der Cubebe unmöglich zu machen.[1]

Die innere, schmälere Schicht wird von der eben beschriebenen durch die Gefäſsbündel (g) getrennt. Dieselben bestehen aus wenigen Spiral- oder Ringgefäſsen und kleinem Phloëm, vor dasselbe sind einige verdickte, poröse Fasern gelagert. Es unterscheidet sich diese Schicht wesentlich von der zuerst erwähnten. Ihre Zellen, morphologisch völlig identisch mit den dünnwandigen Parenchymzellen der breiten Schicht, sind in tangentialer Richtung mehr zusammen gedrückt, die Wandungen sind stärker und sie sind meistens mit Tüpfeln reichlich versehen. Bei Behandlung mit Phloroglucin und Salzsäure nehmen sie eine intensiv rote Farbe an: sie sind also verholzt. Das Auftreten der Sekretzellen ist in dieser Schicht weit weniger häufig, meistens enthält sie auch kein oder doch nur weniger Amylum. Ich will hier bemerken, daſs ich auf die Gegenwart von Amylum keinen Wert lege, ich habe Cubeben derselben Abstammung unter Händen gehabt, von denen manche Früchte gar keine Stärkereaktion im Pericarp erkennen lieſsen, andere gaben bald stärkere, bald schwächere in beiden Schichten. Es ist dieses ja auch leicht erklärlich, da der Gehalt an Amylum je nach dem Reifezustande ein wechselnder ist, wenn man bedenkt, daſs Cubeben derselben Sendung nicht alle gleich reif, bezw. gleich unreif zu sein brauchen. Es ist

anzunehmen, dafs vollständig reife Cubeben in der Fruchtschale gar kein Amylum enthalten.

Wir gelangen nunmehr zu der inneren Sklereidenschicht (i. st). Im Grofsen und Ganzen wird dieselbe von einer Lage dicht aneinander liegender grofser Steinzellen gebildet, stellenweise wird sie aber verstärkt durch eine, seltener durch zwei darüber liegender kleinerer Sklereiden. Die gröfseren Steinzellen sind radial gestreckt, reichlich mit Tüpfeln versehen und ihre Wandungen stark verdickt. Innerhalb dieser inneren Steinschale folgt schliefslich noch eine Schicht zusammengeprefster Zellen, die bisher vielfach übersehen zu sein scheint. Nur an besonders günstigen Schnitten läfst sich erkennen, dafs sie aus mehreren Zelllagen und zwar sehr wahrscheinlich, wie beim Pfeffer, aus zweien solcher besteht.

Hiermit schliefst die Betrachtung des Baues des Pericarps. Der Querschnitt durch den Samen zeigt zunächst als äufserste Schichten die aus dem Tegumente hervorgegangene Samenschale. Dieselbe läfst zwei Schichten erkennen, eine äufsere mit ziemlich stark verdickten Wänden und einem braunen Inhalte, welcher mit Eisenchlorid die Gerbstoffreaktion giebt und eine innere aus ganz flachen Zellen bestehende, die häufig den Eindruck der stark verdickten Aussenmembran der Epidermiszellen des Perisperms macht und bisher auch als solche aufgefafst wurde. Die einzelnen Zellen beider Schichten sind mehr oder weniger rechteckig gestreckt und zwar bei der unteren in umgekehrter Richtung wie bei der oberen, so dafs sich die Zellen bald mehr, bald weniger kreuzweise decken.

Der Samenkern besteht aus dem Perisperm, dem Endosperm und dem Embryo. Letzterer ist, wie bei den Piperaceen im Allgemeinen nur klein, er liegt im Endosperm eingebettet, nahe der Spitze des Samens. Das Endosperm, das ebenso wie der Embryo in der trockenen Droge meist ganz zur Unkenntlichkeit verschrumpft ist, enthält, wenn es einigermafsen erhalten ist, fettes Oel und Aleuron. Der weitaus gröfste Teil des Samenkerns wird von dem Perisperm ausgefüllt. Dasselbe besteht an der Peripherie aus kleinen, vieleckigen Zellen, die nach der Mitte zu allmählich gröfser werden und radiale Streckung zeigen. Ein Teil der Zellen ist mit ätherischem Oel angefüllt und enthält, ebenso wie die Oelzellen des Pericarps, denen sie überhaupt analog sind, Cubebin. Der gröfste Teil der Zellen enthält Stärke und Protoplasma. Erstere tritt in zwei verschiedenen Formen auf, sowohl als hochzusammengesetzte, wie auch in Gestalt einzelner kleiner Körner. Die hochzusammengesetzten Körner sind 37,5—53,5 μ breit und 42,8—85,6 μ lang, während die kleineren die Grösse von 1,8 bis 14,3 μ haben. Letztere lassen nicht erkennen, dafs sie durch Zerfall von hochzusammengesetzten Stärkekörnern entstanden sind. Es mufs besonders hervorgehoben werden, dafs die Zellen mit Einzelkörnern

nicht etwa nur in der Nähe der Peripherie des Perisperms vorkommen, sondern dafs in manchen Früchten die Stärke durchweg in Einzelkörnern vorhanden ist.

Aufser Stärke und Protoplasma können in diesen Zellen noch andere kleine Kügelchen erkannt werden, teils einzeln, teils aneinander gelagert, welche sich mit Jod nicht blau, sondern gelb färben. Durch einfaches Färben der Zellen mit Jod können dieselben nur schwer erkannt werden, da die starke Blaufärbung der Stärke die Farbe der in geringerer Menge als diese vorhandenen Körner fast vollständig verdeckt. Es empfiehlt sich daher, das Amylum durch Behandeln mit Salzsäure oder Natronlauge zu entfernen, bevor man Jod hinzufügt. Man könnte geneigt sein, diese Körner für Aleuron zu halten, allein die genauere Untersuchung zeigt das Unhaltbare dieser Annahme. Sie lösen sich nicht in Wasser, weder in Salzsäure noch in Natronlauge (worin sie etwas aufquellen), und auch nicht in Natriumphosphatlösung. Durch Eisenchlorid werden sie nicht gefärbt. Da diese Körner durch Jod gelb, durch Millon's Reagens rot und durch Salzsäure-Carmin rötlich gefärbt werden, also die spezifischen Reaktionen des Proteïns zeigen, so müssen dieselben als Bestandteile des Plasma's angesehen werden. Es dürften wohl diese Körner dasjenige vorstellen, was Tschirch unter dem Namen „Füllstärke" beschreibt.

Es ist mehrfach behauptet, nur das Perisperm, nicht aber das Pericarp enthalte Cubebin. Ich halte diese Behauptung für unrichtig. Der Nachweis des Cubebins läfst sich mikrochemisch mit Leichtigkeit und grofser Schärfe führen. Cubebin giebt, wie schon mehrfach erwähnt, mit konz. Schwefelsäure eine intensiv purpurviolette Färbung, die derjenige, welcher sie einmal gesehen hat, gar nicht mit anderen Färbungen verwechseln kann; versetzt man Cubebin mit etwas Ammoniummolybdat und fügt konz. Schwefelsäure hinzu, so geht die zuerst auftretende Purpurfärbung bald in ein intensives Blau über, ferner nimmt Cubebin mit Phosphorsäureanhydrid nach einiger Zeit eine rotviolette Färbung an. Diese drei sehr scharfen Reaktionen eignen sich ganz besonders zum mikrochemischen Nachweis. Die Ausführung geschieht, indem man die dünnen Schnitte unter dem Deckgläschen mit einem Tropfen Schwefelsäure behandelt, oder indem man dieselben zunächst mit einer konz. Lösung von Ammoniummolybdat auf dem Objektträger befeuchtet, die Flüssigkeit nach einigen Minuten durch Absaugen mittels Filtrierpapier möglichst entfernt und dann ein wenig konz. Schwefelsäure hinzufliefsen läfst, oder indem man die Schnitte auf dem Objektträger mit etwas Phosphorsäureanhydrid bedeckt, einige Zeit an freier Luft liegen läfst, bis dasselbe etwas Feuchtigkeit angezogen hat. Bei allen drei Reaktionen sind die bezüglichen charakteristischen Färbungen des Cubebins sehr deutlich wahrzunehmen und zwar nicht nur in den aus dem Perisperm hergestellten Schnitten,

sondern auch und zwar mit gleicher Schärfe, in solchen aus dem Pericarp.

Das Cubebin ist in der lebenden Pflanze in den Sekretzellen enthalten; bei Ausführung der genannten Reaktionen in oben angegebener Weise, beobachtet man aber nicht nur in diesen Zellen, sondern oft im ganzen Gewebe das Auftreten der charakteristischen Färbungen. Es mufs also angenommen werden, dafs das Cubebin nach dem Absterben dieser Zellen aus denselben in das umliegende Gewebe übergeht, trotzdem die Wandungen der Sekretbehälter verkorkt erscheinen, denn die Möglichkeit, dafs bei Anfertigung der Schnitte das ätherische Oel mit dem Cubebin über die ganze Ausdehnung derselben verbreitet werden könnte, kann wohl nicht als alleiniger Grund für das Auftreten der Färbungen im ganzen Gewebe angesehen werden, da die Färbung ganz gleichmässig ist und bei allen Schnitten auftritt.

Ich will hierbei bemerken, dafs das eben Gesagte, mutatis mutandis, auch auf die Pfefferfrucht anzuwenden ist. Auch von dieser wird behauptet, dafs Piperin nicht im Pericarp, sondern ausschliefslich im Perisperm vorkomme[1]). Es läfst sich hier die Reaktion mit Ammoniummolybdat und Schwefelsäure zur Bestätigung der Anwesenheit des Piperins im Perisperm und im Pericarp verwenden. (Auch Tschirch und Oesterle[2]) scheinen die Gegenwart von Piperin im Perisperm und im Pericarp anzunehmen.) Das von Herlant[1]) zum Nachweis des Piperins gebrauchte Chloralhydrat, durch welches bei Gegenwart des ersteren eine gelbe Färbung entstehen soll, scheint mir nicht besonders glücklich gewählt und zwar aus dem einfachen Grunde, weil die Sekretzellen von Piper nigrum unter dem Mikroskope, auch schon ohne irgend welche Behandlung mit Chloralhydrat, intensiv gelb gefärbt erscheinen.

Es sei hier bemerkt, dafs mikrochemisch die erwähnte Reaktion mit Piperin und Cubebin in nahezu gleicher Weise verläuft. Allerdings ist die zuerst auftretende Rotfärbung bei beiden verschieden doch ist hierauf kein grofser Wert zu legen, da dieselbe zu bald einer bei beiden Körpern in gleicher Weise auftretenden blauen Farbe Platz macht. Die bei langer Einwirkung der Reagentien auftretenden Farbentöne lassen sich ebenfalls nicht gut zur Unterscheidung von Cubebin und Piperin heranziehen, da die energische Wirkung der konz. Schwefelsäure auf das Pflanzengewebe dieselben störend beeinflufst. Der Wert der Reaktion wird deshalb aber durchaus nicht herabgemindert, da bis jetzt noch kein Fall bekannt ist, dafs die genannten beiden Substanzen in einer und derselben Pflanze vorkommen.

---

[1]) Herlant, Analyse du poivre de Clusii. Bullet. acad. de médecine de Belg. 1894.

[2]) Tschirch und Oesterle. Anatom. Atlas 1894.

Makrochemisch läfst sich aber Cubebin, Piperin und auch das von mir aufgefundene und später zu beschreibende Pseudocubebin mit Sicherheit durch diese Reaktion unterscheiden und zwar sowohl durch die anfängliche Färbung, welche bei Cubebin purpurviolett, bei Piperin blutrot und bei Pseudocubebin gelbbraun ist, als auch durch die Färbung, welche nach der allen drei Körpern gemeinsamen Blaufärbung eintritt. Diese ist bei erstgenanntem Körper ein reines, tiefes, bleibendes Blau, bei dem zweiten ist sie bläulichgrün und bei dem dritten rötlichblau. Die Reaktion verläuft mit um so gröfserer Schärfe, je weniger Substanz und je geringere Menge Schwefelsäure in Anwendung kommt.

Ich möchte hier kurz das Ergebnis einer mikrochemischen Untersuchung über die Verteilung des Cubebins in der Pflanze einschalten. Dieselbe erstreckte sich sowohl auf männliche als weibliche Exemplare von Piper Cubeba, var. Katoentjar. Es zeigte sich, dafs das Cubebin seinen Hauptsitz in den Früchten selbst hat, ausserdem findet sich dasselbe, jedoch in weit geringerer Menge, in den Fruchtspindeln, während Wurzel, Stamm, Blattstiel und Lamina sich als vollständig frei von Cubebin erwiesen. Die in den Markstrahlen der Wurzel besonders zahlreich vorhandenen Sekretbehälter geben mit konz. Schwefelsäure eine deutliche Grünfärbung.

Beschreibung der Verfälschungen und Substitutionen.

Die Verfälschungen der Cubeben lassen sich zunächst in drei Hauptgruppen einteilen:

I. Piperaceenfrüchte mit stielartigem Fortsatz des Pericarps.
II. Sitzende Piperaceenfrüchte.
III. Früchte aus anderen Familien.

Während die beiden letzteren ohne weiteres als Verfälschung zu erkennen sind, bringt der, der echten Cubebe oftmals sehr ähnelnde Bau der ersten Gruppe Schwierigkeiten mit sich. Es läfst sich diese Gruppe in vier Unterabteilungen zerlegen, und ich stütze mich bei Aufstellung derselben auf das auch dem ungeübteren Mikroskopiker am meisten in die Augen fallende Merkmal, auf die Verteilung der Steinzellen im Pericarp.

Ich unterscheide hiernach:

1. Früchte mit innerer und äufserer Sklerenchymschicht aufserdem aber vereinzelte oder gruppenweise Steinzellen im Parenchym (vergl. Fig. 1.)

2. Solche mit innerer und äufserer Sklerenchymschicht, also vom Bau der echten Cubebe (vergl. Fig. II).
3. Aeufsere Steinzellenschicht vorhanden, meist sehr schwach entwickelt, innere aber gänzlich fehlend (vergl. Fig. III).
4. Früchte ohne Sklerose (vergl. Fig. IV).

I. Piperaceenfrüchte mit stielartigem Fortsatz des Pericarps.

1. Aeussere und innere Steinzellenschicht vorhanden, ausserdem zerstreute Sklerose im Parenchym des Pericarps (Fig. 1.)

Piper ribesioides Wallich.

Breite 7 mm, Länge 7 mm, Stiel 7—8 mm. (Ich bemerke, dafs sich diese Angaben überall auf die in Wasser vollständig aufgeweichten Früchte beziehen und zwar ist stets das Mittel aus einer Anzahl Messungen angegeben.)

Die Früchte sind etwas gröfser als die der echten Cubebe, der Stiel nur wenig länger als die Frucht, ihre Farbe durchläuft so ziemlich alle Schattirungen von hellbraun bis schwarzbraun, der Same ist nur am Grunde mit dem Pericarp verwachsen. Auf der Grenze der äufseren und inneren Parenchymschicht des Pericarps finden sich grofse halbmondförmige, nach der inneren Sklerenchymschicht zu gebogene Höhlungen (h), deren äufsere Wände mit kleinen, meist getrennt liegenden Sklereiden besetzt sind. Diese Höhlungen sind so grofs, dafs sie immer die Zwischenräume zwischen je zwei Gefäfsbündeln ausfüllen, so dafs die innere (ip) und äufsere (ap) Parenchymschicht nur durch die Gefäfsbündel (g) und deren nähere Umgebung zusammenhängen. Dewèwre[1]) hält diese Höhlungen für lysigen entstanden. Wenn auch eine Entscheidung über ihre Entstehung nur auf Grund entwickelungsgeschichtlicher Untersuchungen möglich ist, so stehe ich doch nicht an, sie für schizogen entstanden zu halten. Sie dürften ihre Entstehung vielleicht Gewebespannungen, die durch stärkeres Wachstum der

[1]) Dewèwre, Recherches s. le cubèbe etc. annales, publ. p. la soc. royale des sciences med. et natur. de Bruxelles T. 3, 1894.

inneren Parenchymschicht gegenüber der äufseren zu Stande kommen, verdanken.

Die Parenchymschicht enthält zerstreut liegende Nester von Steinzellen (skl). Letztere sind, wie auch die der äufseren (a. st.) und der bis vier Zelllagen starken inneren (i. st.) Steinzellenschicht, im Gegensatz zur echten Cubebe, isodiametrisch. In den Zellen der inneren Parenchymschicht werden reichlich kleine rhombische Krystalle, meist einzeln, stellenweise aber auch zu mehreren zusammenliegend, beobachtet. Mit konz. Schwefelsäure giebt Piper ribesioides eine gelbbraune Färbung.

Padang-Cubeben.[1])

Breite 7½ mm, Länge 7½ mm, Stiel 15 mm.

Im äufseren Ansehen und auch im Bau mit Piper ribesioides übereinstimmend, dürften sie dennoch nicht mit demselben als identisch zu betrachten sein. Die Länge des Stieles ist im Verhältnis zu der übrigen Frucht weit gröfser als bei vorstehend beschriebener. Mit Schwefelsäure giebt diese Sorte die gleiche Färbung wie die vorige.

Falsche Cubeben, 1887 in London importiert.

Breite 9 mm, Länge 9 mm, Stiel 9 mm.

Dieselben ähneln in der Farbe den echten Cubeben, doch sind sie etwas gröfser und auch nicht wie letztere mit einem Spitzchen am Kopfende versehen, sondern dasselbe ist in den meisten Fällen flach, nur zuweilen bemerkt man das Hervortreten einer leichten Wölbung. Die Runzelung ist selten so scharf wie bei echten Cubeben, der Geschmack erinnert stark an den des Cajeputöles. Eine eigentümliche Form erhält die Frucht dadurch, dafs der Stiel sehr häufig in die Frucht hineingedrückt ist, was ihr dann ein pilzförmiges Aussehen giebt. Es kommt dieses wahrscheinlich daher, dafs die Früchte sehr unreif sind, indessen ist diese Form bei dieser Sorte immerhin charakteristisch. Der Bau der Fruchtschale entspricht auch hier dem in Fig. I, als für diese Abteilung charakteristisch, beschriebenen.

Mit konz. Schwefelsäure färben sich die Früchte gelbbraun.

---

[1]) Vogl, l. c. S. 482.

Hiermit identisch erwies sich eine in der hiesigen Sammlung der pharmazeutischen Abteilung befindliche „falsche Cubebe“ ohne nähere Bezeichnung und eine von Brückner und Lampe übersandte Sorte.

2. Aeussere und innere Steinzellenschicht vorhanden, keine Sklerose im Parenchym des Pericarps. (Fig. 2.)

In diese Abteilung, zu welcher auch die echte Cubebe zu rechnen ist, gehörte der weitaus gröfste Teil der von mir untersuchten Sorten. So erwiesen sich nicht weniger als 38 Muster von Handelssorten, welche ich von Grofsdrogenhäusern erhalten hatte, als echte offizinelle Cubeben, eine Thatsache, die in direktem Widerspruch steht zu der Angabe von Planchon und Collin[1]), nach welcher eine falsche Cubebe, mit Sklerose im Parenchym des Pericarps, von den deutschen Drogisten sehr gesucht und als echte angesehen werde.

Eine mit der Bezeichnung „kultiviert“ von Brückner und Lampe-Berlin erhaltene Cubebe verdient besondere Erwähnung. Unter dem Mikroskope zeigte dieselbe eine solch reichliche Menge kleiner nadelförmiger Krystalle, wie ich sie in keiner anderen Sorte angetroffen habe. Dieselben waren so reichlich, dafs es mit Leichtigkeit gelang, sie durch Abspülen eines Schnittes in einem Tropfen Wasser zu isolieren. Es hinterblieben beim Verdunsten desselben die Kryställchen in grofser Zahl und konnte mit Sicherheit ihre Identität mit Cubebin festgestellt werden.

In diese Abteilung gehört ferner: Piper Cubeba, var. badak. (Dr. Treub[2]) giebt an, dafs im botanischen Garten von Buitenzorg drei Varietäten von Piper Cubeba vorkommen, welche die Eingeborenen als Rinoe[3]) katoentjar, Rinoe badak und Rinoe tjaroeloek unterscheiden. Erstere liefert die offizinelle Sorte.)

Diese Varietät, welche ich aus dem botanischen Garten von Buitenzorg erhielt, soll sich nach Dewèwre[4]) von Piper Cubeba var. katoentjar, aufser durch die Schwefelsäurereaktion auch äufser-

[1]) Planchon und Collin, Drogues simples d'origine végétale 1895 p. 420.
[2]) Dr. Treub. Der botan. Garten v. Buitenzorg.
[3]) Rinoe-Cubeba officinalis.
[4]) Dewèwre, l. c.

lich durch die Farbe, welche mit der der offizinellen Sorte nicht ganz übereinstimme, und durch die gröfsere Breite der inneren Parenchymschicht des Pericarps (ip.) unterscheiden. Während letztere bei Badak aus 8, 9, selbst 12 Zellreihen bestehe, soll sie bei Katoentjar 4—5 solcher stark sein. Beide Unterschiede können nicht als durchgreifend angesehen werden. Die Farbe der offizinellen Sorte ist schon an sich bei den verschiedenen Handelssorten nicht unbedeutenden Schwankungen unterworfen, auch die Breite der Schicht ip ist, wie ja Dewèwre selbst angiebt, eine stark wechselnde, und ich kann hinzufügen, dafs ich bei verschiedenen Früchten von Katoentjar dieselbe nicht nur nicht schmäler, sondern sogar breiter als bei Badak gefunden habe. Als einziger wirklich durchgreifender Unterschied ist dagegen die Reaktion mit Schwefelsäure zu betrachten; während die offizinelle Sorte die bekannte purpurviolette Färbung giebt, nimmt Piper Cubeba var. badak nur eine gelbbraune an.

Dewèwre will zwischen den beiden Pflanzen noch einen weiteren Unterschied in der Behaarung entdeckt haben. Auch dieser dürfte meiner Ansicht nach nicht stichhaltig sein, da beim Kultivieren von Pflanzen oft eine völlige Aenderung in der Behaarung eintritt. Ich erinnere hier nur an Digitalis, welche in wildwachsendem Zustande aufserordentlich stark behaart ist, im kultivierten aber nur sehr schwach.

Mit Piper Cubeba var. badak stimmten acht Handelssorten überein, dieselben lassen sich also durch das Ausbleiben der Schwefelsäurereaktion mit Leichtigkeit von der echten offizinellen Sorte unterscheiden.

Weiterhin würden hierher gehören eine gröfsere Anzahl von Mustern, deren Bezeichnung entweder nur aus Nummern, resp. ganz allgemein gehaltenen Namen (kultiviert, grofsbeerig, kleinkorn etc.) besteht, oder aber deren Bezeichnung die zweifelhafte Bestimmung der Früchte hervorhebt und auf deren weitere Beschreibung ich hier um so eher verzichten kann, als Dewèwre, dem teilweise lebende Exemplare der ganzen Pflanze zur Verfügung standen, dieselben zu identifizieren versucht hat. Nur zwei der auffallendsten seien hier erwähnt, um zu zeigen, dafs die in diese Abteilung gehörenden

Früchte oft bedeutend von dem Bau des Piper Cubeba hinsichtlich der inneren Steinzellenschicht abweichen können.

Cubeben von Sumatra. Die Früchte sind etwas kleiner als eine gute Durchschnittscubebe und im Ganzen von etwas hellerer Farbe, gleichen aber sonst der Droge vollständig. Im Querschnitt zeigt die Fruchtschale unter dem Mikroskope das den Früchten dieser Abteilung zukommende Bild, die innere Steinzellenschicht, welche für diese Cubeben charakteristisch zu sein scheint, besteht aber nicht wie bei Piper Cubeba aus mäfsig radialgestreckten Steinzellen (etwa 2 : 1), sondern aus ganz auffallend stark radialgestreckten, deren Länge häufig die Breite um das Vierfache überragt.

Mit konz. Schwefelsäure geben diese Früchte Rotfärbung, es ist dieses die einzige der von mir untersuchten Sorten, welche ohne im Bau vollständig mit der echten Cubebe übereinzustimmen, diese Reaktion zeigte.

Ein als Piper crassipes Korthals? bezeichnetes Muster scheint mit dem von Dewèwre beschriebenen Piper Cubeba var. crassipes übereinzustimmen. Die Früchte unterscheiden sich im Bau von der echten Cubebe eigentlich nur durch die innere Steinzellenschicht, welche im Gegensatz zu Piper Cubeba aus mehr isodiametrischen Sklereiden gebildet ist. Mit konz. Schwefelsäure giebt diese Sorte keine Cubebinreaktion.

Schliefslich ist hier noch eine Sorte zu erwähnen, die mir durch Vermittelung des Herrn Prof. Hartwich unter dem Namen „Beisorte von Jobst“ aus Bern zuging. Diese Sorte dürfte identisch sein mit der gleichbezeichneten, von Flückiger[1]) erwähnten. Flückiger hält sie für eine völlig reife echte Cubebe. Ich mufs bemerken, dafs sie allerdings den Bau der offizinellen Frucht zeigt, aber sich mit konz. Schwefelsäure nicht rot färbt. Ob sie nun doch einer anderen Sorte, etwa Rinoe badak angehört, oder ob die Rinoe katoentjar im reifen Zustande kein Cubebin enthält, kann ich nicht entscheiden.

---

[1]) Flückiger, Pharmakognosie, 1867 S. 615.

3. Aeussere Steinzellenschicht vorhanden, meist sehr schwach entwickelt, innere gänzlich fehlend. (Fig. 3.)

Piper mollissimum, Blume.

Breite 13 mm, Länge 13 mm, Stiel 17 mm.

Die unter dem Namen Keboe-Cubeben bekannten Früchte unterscheiden sich wesentlich von den echten Cubeben. Ihre Gröſse überragt die der letzteren um ein Bedeutendes, ein Unterschied, der sich ganz besonders beim Aufweichen, wobei die Frucht von Piper mollissimum sehr stark aufquillt, bemerkbar macht. Sie besitzen einen am unteren Ende etwas erweiterten Stiel, der die Frucht im trockenen Zustande um mehr als das Doppelte an Länge übertrifft, ihre Farbe ist schwärzlich grau, sie zeigen unregelmäſsig grobe Runzelung und machen den Eindruck stark zusammengeschrumpfter Beeren. Der Same schlieſst sich unmittelbar an das Pericarp an und läſst sich von letzterem nicht, wie bei den Früchten der vorerwähnten beiden Abteilungen, trennen, beim Durchschneiden erscheint derselbe weiſs.

Ein Querschnitt durch die Frucht lehrt (Fig. 3), daſs nur eine äuſsere sehr wenig entwickelte Steinzellenschicht vorhanden ist (a. st.), die innere fehlt gänzlich, doch ist die innere Parenchymschicht des Pericarps (ip) verholzt, mit Phloroglucin und Salzsäure zeigt dieselbe die bekannte Ligninreaktion. In der äuſseren Parenchymschicht sind zahlreiche orangerote Fetttropfen enthalten, dieselben färben sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure, besonders an dünnen Schnitten sehr schön sichtbar, prachtvoll grün. Die Farbe geht bald in schmutziggrün über. Im Perisperm erkennt man eine reichliche Anzahl kleiner nadelförmiger Krystalle, welche bei Einwirkung konz. Schwefelsäure bald verschwinden. Die Gefäſsbündel sind verhältnismässig stark entwickelt und mit mehreren Fasern versehen. Abgesehen von der durch die Oeltropfen hervorgerufenen blauen Farbe färben sich die Schnitte mit konz. Schwefelsäure gelb.

Mit Piper mollissimum konnten identifiziert werden, die von Vogl[1]) als Karbauw-Beeren[2]) von Java beschriebenen

[1]) Vogl. l. c. S. 482.

[2]) Mit Karaboe bezeichnet man auf Sumatra eine Schlingpflanze: Connarus semidecandrum.

Früchte und die von demselben ebendaselbst angeführten „Falschen Cubeben, Beisorte aus Amsterdam."

4. Aeussere und innere Steinzellenschicht fehlend. (Fig. 4.)

Piper Clusii DC.

Breite $5^1/_2$ mm, Länge 6 mm, Stiel 6 mm.

Die Früchte sind schwärzlichbraun, im allgemeinen von mehr elliptischer als runder Form und auf dem Scheitel mit einem kleinen Spitzchen versehen. Eine Runzelung, wie die echten Cubeben sie zeigen, ist an den meisten Früchten nicht zu erkennen, dort wo Runzelung existiert, tritt dieselbe niemals in der bei Cubeben beobachteten Schärfe auf. Der Stiel ist verschieden lang, in den meisten Fällen aber etwas länger als die Frucht. Manche Früchte haben ein bestaubtes Aussehen, welches ihnen eine mehr weifslichgraue Farbe verleiht. Unter dem Mikroskope erkennen wir, dafs sowohl innere als äufsere Steinzellenschicht fehlt; die innere Parenchymschicht (ip) ist nicht verholzt. Die ganze Parenchymschicht enthält gröfsere gelbe Sekretzellen (oe) in grofser Zahl, so dafs die innere fast vollständig gelb dadurch erscheint. Die äufsere (ap) enthält neben den gelben Oelzellen noch kleine, formlose, orangerote Klümpchen von fettem Oel in reichlicher Menge. Konzentrierte Salzsäure färbt die Sekretzellen hochgelb, konzentrierte Schwefelsäure ruft im ganzen Gewebe eine starke, von Piperin herrührende Rotfärbung hervor, welche besonders schön in den Oelzellen auftritt.

In Piper Clusii wiesen Stenhouse[1]) und in letzter Zeit Herlant[2]) Piperin nach. Herlant giebt an, dasselbe finde sich nur im Perisperm, diese Angabe ist, wie ich Seite 25 nachgewiesen habe, falsch. Piperin findet sich sowohl im Pericarp, wie im Perisperm.

Piper guineense Schumann.

Breite $5^1/_2$ mm, Länge 6 mm, Stiel 7 mm.

Die Früchte gleichen denjenigen von Piper Clusii so sehr, dafs sie durch das Aeufsere und auch durch das mikroskopische Bild nicht wohl von einander zu unterscheiden sind. Als Unter-

---

[1]) Stenhouse l. c.
[2]) Herlant l. c.

schied könnte die im Allgemeinen etwas gröſsere Länge des Stieles gelten, doch dürfte derselbe nicht ganz einwandsfrei sein, da auch bei Piper Clusii ebenso lange Stiele vorkommen. Behandelt man aber die Schnitte beider Früchte unter dem Mikroskope mit konzentrierter Schwefelsäure, so macht sich ein groſser Unterschied bemerkbar, diejenigen von Piper Clusii nehmen die beschriebene Rotfärbung an, während die von Piper guineense gelbbraun werden. Vielleicht enthalten letztere kein Piperin. Es lieſse sich dann auch bei der groſsen Aehnlichkeit der Früchte erklären, warum einerseits der Piperingehalt des Piper Clusii behauptet und andererseits, wenigstens bis in die neueste Zeit, bestritten werden konnte, da offenbar Piper guineense sehr oft als Piper Clusii vorgekommen ist. Piper guineense wurde erst durch Schumann als besondere Art von Piper Clusii abgetrennt. Zu den botanischen Verschiedenheiten würde also noch der Unterschied im Verhalten gegen Schwefelsäure hinzuzufügen sein.

Piper guineense kommt im Handel auch mit einem weiſslichgrauen Ueberzuge vor, wahrscheinlich durch Pilze hervorgerufen. Diese Sorte hat dann ein stark bestaubtes, „beschlagenes“ Aussehen.

Eine Reihe von Mustern afrikanischer Cubeben erwies sich als identisch mit Piper guineense.

Piper borbonense DC.

Breite $2^1/_2$ mm, Länge 4 mm, Stiel 6 mm.

Es zeichnet sich Piper borbonense durch seine auſserordentliche Kleinheit aus, von der auch schon ältere Pharmakognosieen, wie Martius u. a. sprechen. In der That sind die Früchte dieser Piperacee weitaus die kleinsten, welche ich unter den vielen untersuchten Sorten habe entdecken können. Sie sind von rötlichbrauner Farbe, auf dem Scheitel mit einer Spitze versehen und von ausgesprochen elliptischer Form. Im Bau gleicht Piper borbonense den beiden vorher beschriebenen Sorten.

A. Daruty[1]) erwähnt, daſs die Früchte lokal als Substitution der Cubeben dienen, unter dem Namen „Cubèbe du pays“. Derselbe will Cubebin darin nachgewiesen haben. Wenn Cubebin thatsächlich in diesen Früchten enthalten ist, so ist es entweder in

[1]) A. Daruty, Pharm. Journ. and. Trans. Ser. III. No. 833 S. 1047.

sehr geringer Menge vorhanden, oder aber die mikrochemische Reaktion des Cubebins mit Schwefelsäure wird durch andere Stoffe beeinträchtigt. Ich habe wenigstens mit dieser Säure keine Rotfärbung beobachten können und bei der grofsen Schärfe der Reaktion bin ich der Ansicht, das Piper borbonense kein Cubebin enthält.

Piper Lowong Bl.

Breite 6 mm, Länge 6 mm, Stiel $6^1/_2$ mm.

Die Früchte sind zum gröfsten Teil etwas gröfser als Piper Clusii und der abgeflachte Stiel stärker als bei letzterem. Sie besitzen denselben Bau wie die des Piper Clusii. Konz. Salzsäure färbt auch bei Piper Lowong die blafsgelben Sekretzellen intensiv gelb. Durch konz. Schwefelsäure wird nicht die intensiv rote Färbung wie bei Piper Clusii hervorgerufen, sondern eine mehr gelbbraune, mit einem Stich in's Rötliche. Letztere Säure färbt die orangeroten Oeltröpfchen nach kurzer Zeit blaugrün. Da die Früchte, wie ich im chemischen Teil dieser Arbeit ausführen werde, Piperin, allerdings nur zu 1,5 Proz. enthalten, so scheint die Reaktion wesentlich beeinträchtigt zu werden und zwar durch das ebenfalls in den Früchten enthaltene Pseudocubebin, welches mit Schwefelsäure eine gelbbraune Färbung giebt.

Da mir die Beschaffung einer gröfseren Menge von Piper Lowong ermöglicht wurde, so habe ich denselben genauer untersucht und verweise in Bezug auf die darin enthaltenen Bestandteile auf den betreffenden Teil dieser Abhandlung.

Eine unter dem Namen „Congo-Cubeben“ erhaltene Sorte zeigt völlig den gleichen Bau wie Piper Clusii. Mit konz. Schwefelsäure geben dieselben keine Piperinreaktion, sondern die Oelzellen färben sich hochgelb, während die Fettpartikelchen eine prachtvoll grüne Färbung annehmen, welche nach einigen Minuten wieder verschwindet. Vielleicht dürften diese Früchte mit Piper guineense identisch sein.

Als Pfeffer von Ceylon wurde 1888 eine Piperaceenfrucht auf den Markt gebracht, von welcher in der Chemiker-Zeitung[1]) eine mikroskopische Untersuchung und Beschreibung aus der Feder des Herrn Prof. Hartwich erschien. Die Früchte sind rundlich

[1]) Chem.-Ztg. 1888 S. 757.

bis rundlich-eiförmig, nur wenig und undeutlich gerunzelt und am Scheitel mit einem Spitzchen versehen. Ihre Gröſse schwankt zwischen 2—4,5 mm, der teils gleich lange, teils etwas längere Stiel ist sehr häufig abgeflacht und vielfach auch gekrümmt. Die Farbe, besonders der kleinen Stücke, ist schwärzlich-grau, die der gröſseren (reifen) oft dunkelbraunrot. Der Geschmack der Früchte ist zunächst intensiv pfefferartig brennend, der darauf folgende Nachgeschmack erinnert aber unverkennbar an Macis. Der Querschnitt durch die Frucht des Ceylonpfeffers zeigt die gröſste Aehnlichkeit mit demjenigen der zuletzt beschriebenen Sorten. Der Stärkegehalt scheint je nach dem Reifezustande ein wechselnder im äuſseren Parenchym der Fruchtschale zu sein, die innere Schicht (ip) erwies sich stets als stärkefrei.

Auf Zusatz von konz. Schwefelsäure werden die Sekretzellen hochgelb gefärbt.

II. Sitzende Piperaceenfrüchte.

Die in diese Abteilung gehörenden Früchte, welche als Verfälschung der Cubeben auftreten, lassen sich mit Leichtigkeit an dem vollständigen Fehlen des stielartigen Fortsatzes des Pericarps erkennen, weiterhin zeigt aber auch die mikroskopische Untersuchung einen von dem der Cubebe durchaus verschiedenen Bau.

Piper nigrum, L.

Als wesentlichste, sofort in die Augen springende Unterschiede zwischen Piper nigrum und Piper Cubeba würden folgende zu bemerken sein:

1. Die äuſsere Steinzellenschicht besteht bei ersterem nicht wie bei letzterem aus kleinen mehr oder weniger quadratischen Skleriden, sondern die gröſste Mehrzahl derselben erscheint auffallend stark in radialer Richtung gestreckt.

2. Während die echte Cubebe in der äuſseren Parenchymschicht des Pericarps zahlreiche Sekretzellen aufweist, finden sich dieselben beim Pfeffer nur vereinzelt.

3. Die bei den Gefäſsbündeln liegenden Fasern sind zahlreicher wie bei der Cubebe.

4. Als hauptsächlichster Unterschied muſs der gerade für Piper nigrum ganz besonders charakteristische Bau der inneren Steinzellen-

schicht gelten. Dieselbe besteht aus verholzten, im Querschnitt quadratischen, in der Flächenansicht polyedrisch-isodiametrischen Zellen. Die Aussenwand und auch der obere Teil der Seitenwände derselben sind nicht verdickt, während der gröfsere Teil der Seitenwände, sowie die Innenwand eine starke Verdickung zeigen. Wie ersichtlich, weicht die Sklereidenschicht ganz bedeutend von der bei Piper Cubeba beschriebenen analogen Schicht ab, so dafs, selbst bei Untersuchungen von mit Pfeffer vermischtem Cubebenpulver, der Nachweis der Verfälschung keine besonderen Schwierigkeiten machen dürfte.

Als weitere hierher gehörende Unterschiebung der echten Cubebe liegt mir vor die von Vogl[1]) beschriebene „Falsche Cubebe 1893“. Es sind dieses 8 mm breite, 7 mm lange, teils rötlich braune, teils mehr schwärzlichbraune, stark grobrunzelige Früchte. Zahlreiche, in dem Muster vorhandene ganze Stücke des Fruchtstandes lassen erkennen, dafs die Früchte auf der gemeinsamen Spindel, spiralig angeordnet, dicht aufsitzen. Der Geruch erinnert stark an Ingwer; der Geschmack, zunächst ebenfalls ingwerartig, geht bald in einen intensiv bitteren, nicht sonderlich scharfen über. Der Same, welcher mit dem Pericarp zusammenhängt, zeigt beim Durchschneiden im Innern eine weifsliche, stärkeartige Farbe, mehr nach aufsen geht dieselbe in grünlichgelb über, die äufseren Teile des Samens zeigen im Gegensatz zu den innern eine mehr hornartige Beschaffenheit.

Die unter der kleinzelligen Epidermis liegende Steinzellenschicht ist nicht zusammenhängend, sondern wie bei Piper mollissimum aus kleinen, fast isodiametrischen, stark unterbrochenen Sklereiden gebildet. Im äussern Parenchym des Pericarps zeigen sich zahlreiche gelbe, zwischen 60—100 μ grofse Sekretzellen, die auf Zusatz von Schwefelsäure eine braune Farbe annehmen. Weniger zahlreich finden sie sich in der innern Parenchymschicht. Aufserdem finden sich in der äufseren neben Amylum noch sehr zahlreiche kleine Oeltröpfchen, welche durch Schwefelsäure vorübergehend blau gefärbt erscheinen. Eine innere Steinzellenschicht fehlt gänzlich, dagegen nimmt die innere Parenchymschicht des Pericarps mit Phloroglucin und Salzsäure eine starke Rotfärbung an, dieselbe ist

[1]) Vogl, l. c.

also verholzt. Das Perisperm, an der Peripherie aus kleinen, nach der Mitte zu gröfser werdenden, mit kleinkörniger Stärke angefüllten Zellen bestehend, enthält wie das Pericarp reichlich Sekretzellen, welche in Gröfse, Färbung und Reaktion mit denen des letzteren übereinstimmen.

Mit obigen Früchten im Bau übereinstimmend, erwies sich eine als „Piper crassipes“ bezeichnete, 1886 in Hamburg importierte Sorte, von welcher ich ein Muster erhalten hatte. Die Früchte haben mit Piper crassipes natürlich so gut wie nichts gemein, scheinen aber auch nicht mit voriger Sorte identisch zu sein. Wenn auch der gröfsere Teil im äusseren Ansehen den „Falschen Cubeben 1893“ vollständig glich, so fanden sich doch auch zahlreiche, teils einzelne, teils an der gemeinschaftlichen Spindel zusammensitzende Früchte von abweichendem Aeufseren. Dieselben zeigten an Stelle der groben unregelmäfsigen Runzelung eine durchaus regelmäfsige, in der Peripherie verlaufende, deutlich erkennbare Streifung, welche ich niemals an den Früchten der vorher erwähnten Sorte habe konstatieren können. Eine weitere, aber wohl weniger wichtige Unterscheidung zeigte sich bei Behandlung der Schnitte mit konz. Schwefelsäure, wobei ich keine Blaufärbung der orangeroten Fetttröpfchen erkennen konnte, dieselben nahmen eine mehr graue Farbe an. Weiter zeigte auch der Samen beim Durchschneiden nicht die gleiche Farbe, wie derjenige der „Falschen Cubebe 1893“, sondern derselbe war durchaus gleichmäfsig hornartig und gleichmäfsig grünlichschwarz.

Ich will hier bemerken, dafs ich die erwähnten in der Peripherie gestreiften Früchte auch in einem von Brückner und Lampe erhaltenen Muster, mit anderen Cubeben gemischt, in ziemlicher Menge auffand.

III. Früchte aus anderen Familien.

Die hierher gehörenden, als Verfälschung der Cubeben vorkommenden Früchte, mit deren mikroskopischer Untersuchung ich mich nicht beschäftigte, sollen hier nur der Vollständigkeit wegen, kurz aufgeführt werden.

Es würden zu erwähnen sein, diejenigen von Daphnidium Cubeba, Lour., Familie der Lauraceae, welche von verschiedenen englischen Forschern als Verfälschung beobachtet worden sind. Es

würde auf das Vorkommen dieser Früchte besonderes Gewicht zu legen sein, da nachgewiesenermafsen der Genufs derselben verschiedentlich nicht unbedenkliche Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hat. Zur Erkennung derselben genügt ein einfaches Durchschneiden der Frucht; während der Same aller Piperaceenfrüchte aus einer zusammenhängenden Masse besteht, fallen bei Daphnidium Cubeba ohne weiteres die beiden grofsen Cotyledonen in die Augen.

In gesundheitlicher Hinsicht weniger wichtig ist die Gegenwart der Früchte von Myrtus Pimenta Lindley, Familie der Myrtaceae. Obgleich von fast allen Pharmakognosien und anderen ähnlichen Lehrbüchern als Verfälschung resp. Verwechslung angeführt, scheinen dieselben doch recht selten hierzu gebraucht zu werden. Die dem Scheitel der Frucht noch anhaftenden Kelchreste und die Zweifächerigkeit machen übrigens eine Erkennung ohne weiteres möglich.

Häufiger kommen dagegen Rhamnusfrüchte vor, wenn auch vielleicht nicht als Verfälschung, so doch immerhin als recht unliebsame, jedenfalls überflüssige Beimengung, wahrscheinlich herrührend von gar zu grofser Nachlässigkeit beim Sammeln. Auch sie sind unschwer nachzuweisen, schon der äufseren Frucht sieht man auf den ersten Blick an, dafs dieselbe nicht ein-, sondern vierteilig ist, aufserdem bildet der (wirkliche) Stiel, der leicht zu entfernen ist und dann eine Anheftungsnarbe hinterläfst, eine sichere Unterscheidung von Piper Cubeba.

Auch die in neuester Zeit aufgetauchten Xanthoxyleenfrüchte bieten keine Schwierigkeiten betreffs der Unterscheidung von Cubeben; der vorhandene Stiel und die im Reifezustande aufspringende Fruchtschale lassen sie sofort erkennen.

Dewèwre erwähnt noch die Früchte von Embelia ribes Burn, eine zur Familie der Myrsineae gehörende Pflanze, als eine möglicherweise zukünftige Verfälschung. Ich habe dieselben wohl als Verfälschung des Pfeffers erwähnt gefunden, es ist mir aber bislang noch kein Fall bekannt geworden, dafs diese Früchte mit Cubeben zusammen angetroffen wären.

Aus den hier angeführten zahlreichen Angaben geht wohl zur Genüge hervor, dafs die Cubeben sehr häufig Verfälschungen ausgesetzt sind. Es geht aber auch ferner daraus hervor, dafs die Forderungen der Pharmakopoeen durchaus nicht genügend sind, um Verfälschungen auszuschliefsen. Die Forderungen dürften daher zu erweitern sein und zwar sollte erstens verlangt werden, dafs die Droge nach Zerreiben in einem Porzellanmörser oder beim Betrachten eines Schnittes durch die Frucht unter dem Mikroskope, auf Zusatz von konz. Schwefelsäure sich purpurviolett färbe, zweitens sollte eine

mikroskopische Untersuchung verlangt werden, um durch dieselbe zu zeigen, daſs die Droge von Piper Cubeba, mit innerer und äuſserer Steinzellenschicht, stammt, und nur solche Früchte sollten als Cubeben in den Offizinen zugelassen werden, die auſser dem der echten Cubebe charakteristischen Bau noch die Schwefelsäurereaktion geben. Beide Forderungen sind zu stellen, weil einerseits Piperaceenfrüchte, infolge eines Gehaltes an Piperin, Rotfärbung mit Schwefelsäure hervorrufen, die von Ungeübteren mit der Cubebinreaktion verwechselt werden könnte und weil andererseits Piperaceenfrüchte im Bau mit der offizinellen Cubebe übereinstimmen können, ohne die charakteristische Cubebinreaktion zu geben.

Es könnte eingewendet werden, daſs letztere Identitätsreaktion sich auf die Anwesenheit eines Körpers stütze, welcher nichts mit der therapeutischen Wirkung der Cubeben zu thun hat. Diese Einwendung würde meines Erachtens nicht stichhaltig sein. Allerdings ist Cubebin nicht therapeutisch wirksam, da aber die Cubebensäure und das indifferente Harz, welche beiden Substanzen den arzneilichen Wert bedingen, sich ebenfalls, soviel wir bis jetzt wissen, mit konz. Schwefelsäure rot färben, da zweitens nach unseren bisherigen Kenntnissen die wirksamen Stoffe stets mit Cubebin zusammen vorkommen, und da uns drittens für sie besondere charakteristische Reaktionen fehlen, so ist es nicht nur zulässig, sondern nothwendig, einen so charakteristischen Bestandteil, wie es das Cubebin ist, zur Erkennung heranzuziehen.

Ich verweise in dieser Beziehung auf die Senegawurzel, bei der die schweizerische Pharmakopoe die Anwesenheit des Methylesters der Salicylsäure nachweisen läſst, obschon dieser Körper doch jedenfalls bei der Wirkung so gut wie unbeteiligt ist.

So lange also nicht mit Sicherheit festgestellt ist, daſs die keine Cubebinreaktion gebenden Varietäten der Cubeben sich nur durch Abwesenheit von Cubebin von der offizinellen Cubebe unterscheiden, daſs sie aber die wirksamen Stoffe enthalten, so lange dürften obige beiden Forderungen ihre volle Berechtigung behalten.

Chemischer Teil.

Während der Ausführung des pharmakognostischen Teils dieser Arbeit kam mir ein Cubebenpulver zu Gesicht, welches Herr Professor Dr. Hartwich behufs Darstellung von Uebungspräparaten für Praktikanten von einem renommierten Drogenhause auf Bestellung zugesandt erhalten hatte. Es erregte dieses angeblich von echten Cubeben stammende Pulver in verschiedener Hinsicht meine Aufmerksamkeit. Schon die organoleptische Untersuchung desselben ergab weitgehende Verschiedenheiten zwischen diesem und einem wirklichen Cubebenpulver; die Farbe war eine dunkel kaffeebraune, der Geruch vollständig verschieden von dem der echten Cubeben und auch der Geschmack ein wesentlich anderer. Genauere Untersuchung ergab ferner, dafs dieses Pulver mit konz. Schwefelsäure anstatt der prachtvollen Purpurfärbung, welche gute Cubeben stets geben, nur eine schmutzig braunrote Färbung annahm, aufserdem konnte unter dem Mikroskope das vollständige Fehlen der für die echte Droge so charakteristischen Steinzellen nachgewiesen werden. Alle diese Ergebnisse wiesen mit Bestimmtheit darauf hin, dafs das vorliegende Pulver von falschen Cubeben herrühren mufste und ich beschlofs daher, meine Arbeit durch eine eingehendere chemische Untersuchung dieser Cubebe zu vervollständigen.

Auf Erfragen erfuhr ich, dafs ein gröfserer Posten dieses Surrogates in Hamburg lagerte und gelang es mir auch schliefslich, nicht ohne Mühe, durch die freundliche Vermittelung des Herrn B. Siegfried-Zofingen, in den Besitz von einigen Kilos der ganzen Früchte zu kommen.

Ein Blick auf diese lehrte, dafs es sich nicht um Früchte von Piper Cubeba handelte, ja bei genauerem Zusehen zeigte sich sogar, dafs diese falschen Cubeben noch mit erklecklichen Mengen anderer Früchte untermengt waren. Eine sorgfältige Verlesung eines Teiles derselben ergab folgende Zusammensetzung:

Falsche Cubeben . . .	96 Proz.
Rhamnusfrüchte . . .	2 „
Stiele	1,5 „
Echte Cubeben. . . .	0,5 „

Meine erste Vermutung, es mit Früchten afrikanischen Ursprungs und zwar mit Piper Guineense, dem sie in der That aufserordentlich ähnlich sind, zu thun zu haben, erwies sich als unrichtig.

Ich brachte mit Sicherheit in Erfahrung, daſs die in Hamburg lagernde Sendung nicht von Afrika, sondern direkt von Java importiert worden war, und es gelang mir denn auch, die vorliegenden Früchte durch Vergleichung mit dem mir zu mikroskopischen Untersuchungen zu Gebote stehenden Material als Piper Lowong Bl. zu identifizieren, dessen nähere Beschreibung aus dem pharmakognostischen Teile dieser Arbeit zu ersehen ist.

Eine vorläufige, mit einer geringeren Menge der ausgelesenen pulverisierten Früchte angestellte Untersuchung ergab die vollständige Abwesenheit von Cubebin, dagegen die Gegenwart von krystallisierenden Körpern, welche sich als verschieden erwiesen, nicht nur vom Cubebin, sondern auch von allen den Substanzen, die bislang aus Teilen der verschiedensten Pflanzen aus der Familie der Piperaceen isoliert worden sind.

Es sind diese krystallisierenden Körper, welche vor allem mein Interesse erregten, und will ich deshalb auch vorausschicken, daſs ich mich nur mit diesen eingehend in nachstehender Arbeit beschäftigen werde und die auſserdem isolierten Bestandteile, wie ätherisches und fettes Oel, sowie die Harze, als für mich augenblicklich von weniger groſsem Interesse, einem eventuellen späteren genaueren Studium vorbehalte.

Zum Zwecke der Untersuchung wurden die Früchte zunächst nach Möglichkeit von den Rhamnusfrüchten, Stielen, vor allem aber von den wenigen echten Cubeben befreit, in ein mittelfeines Pulver verwandelt und 3500 g desselben der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es zeigte sich hierbei dieselbe Erscheinung, wie sie bei der Destillation des echten Cubebenöles zu beobachten ist: die ersten Anteile gehen leicht über, dann nimmt die Menge des überdestillierenden Oeles allmählich ab und die letzten Reste werden so hartnäckig von dem Pulver zurückgehalten, daſs sie überhaupt nicht durch Wasserdämpfe übergetrieben werden können, wenigstens nicht in den, den Laboratorien gewöhnlich zur Verfügung stehenden Apparaten. Um auch diese letzten Anteile zu gewinnen, muſste, wie später noch erwähnt werden wird, das durch Extraktion gewonnene Harz einer weiteren Destillation unterworfen werden. Diese so getrennt erhaltenen Teile des Oeles unterscheiden sich wesentlich von einander. Während das im Bein-

dorf'schen Apparate übergetriebene Oel fast farblos war, höchstens einen Stich ins Gelbliche erkennen liefs, dünnflüssige Konsistenz zeigte und ein spez. Gew. von nur 0,865 besafs, war das aus dem Extrakte gewonnene von stark gelber Farbe, bedeutend dickflüssiger und hatte ein spez. Gew. von 0,924. Das Gesamtöl war von lichter gelber Farbe, etwa von der des Mandelöles. Die Ausbeute betrug im Ganzen 432 g, also annähernd 12,4 Proz.

Das Oel wurde nach dem Trcoknen über Chlorcalcium, der fraktionierten Destillation aus dem Oelbade im Vakuum unterworfen und konnten bei einem Druck von 17 mm folgende vier Fraktionen aufgefangen werden:

I. Fraktion	bis	80^0	übergehend.	
II. „	zwischen	$80-110^0$	übergehend.	
III. „	„	$110-148^0$	„	
IV. „	„	$148-170^0$	„	

Die gröfste Menge destillierte bis 80^0, das Oel dieser Fraktion war vollständig wasserhell, die zweitgröfste Menge lieferte die dritte Fraktion, dasselbe war gelb gefärbt, zwischen $80-110^0$ und 148 bis 170^0 ging verhältnismäfsig wenig Oel über, ersteres war von sehr schwach gelblicher Farbe, letzteres aber deutlich gelbgrün. Bis gegen 160^0 destillierte das Oel vollständig normal, beim Ueberschreiten dieser Temperatur schienen aber wesentliche Veränderungen mit dem noch im Fraktionskolben befindlichen Anteile vor sich zu gehen. Es entwickelten sich Wasserdämpfe, welche sich im Kühler zu Tropfen verdichteten und das nunmehr übergehende Oel nahm eine grüne Farbe an, es wurde bedeutend dickflüssiger, so dafs die einzelnen Tropfen in dem in der Vorlage befindlichen Oele untersanken und sich als grüne Schicht am Boden ansammelten.

In Fraktion III schieden sich nach einigem Stehen deutliche Krystalle ab, allerdings nur in geringer Menge. Die Versuche, durch Einstellen der verschiedenen Fraktionen in eine Kältemischung, eine erheblichere Abscheidung von Krystallen zu erzwingen, verliefen resultatlos, selbst durch anhaltendes Abkühlen vermittelst einer Mischung aus zwei Teilen zerstofsenem Eis und einem Teile Chlornatrium, war eine Vermehrung der Krystalle nicht zu bemerken. Die vorhandene geringe Menge derselben wurde von dem Oele getrennt und konnte, da sich herausstellte, dafs sie in Aether, selbst in siedendem, nur sehr schwer löslich waren, durch wiederholtes Uebergiefsen mit Aether leicht von den letzten Spuren anhaftenden Oeles befreit werden.

Fortsetzung im Heft IV.

Fig. 1.

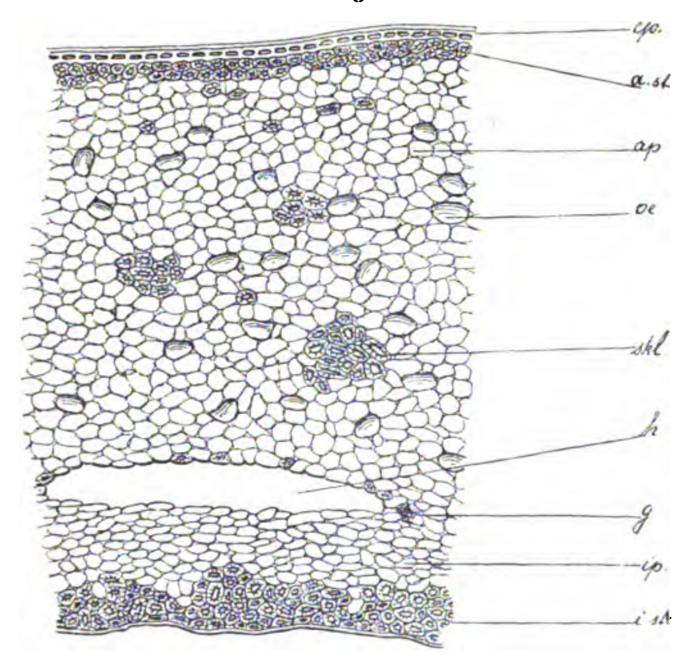
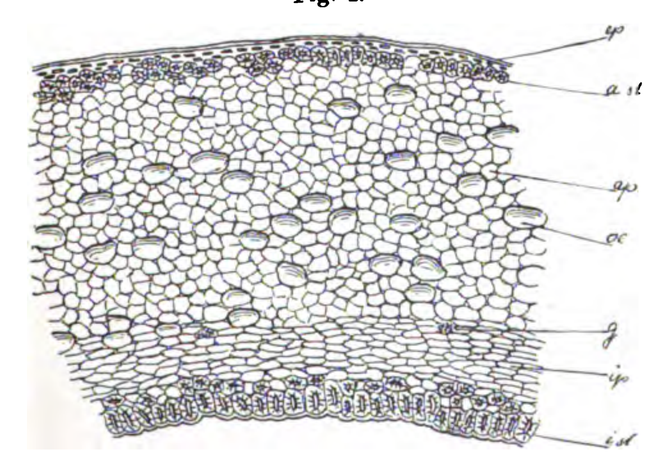


Fig. 2.



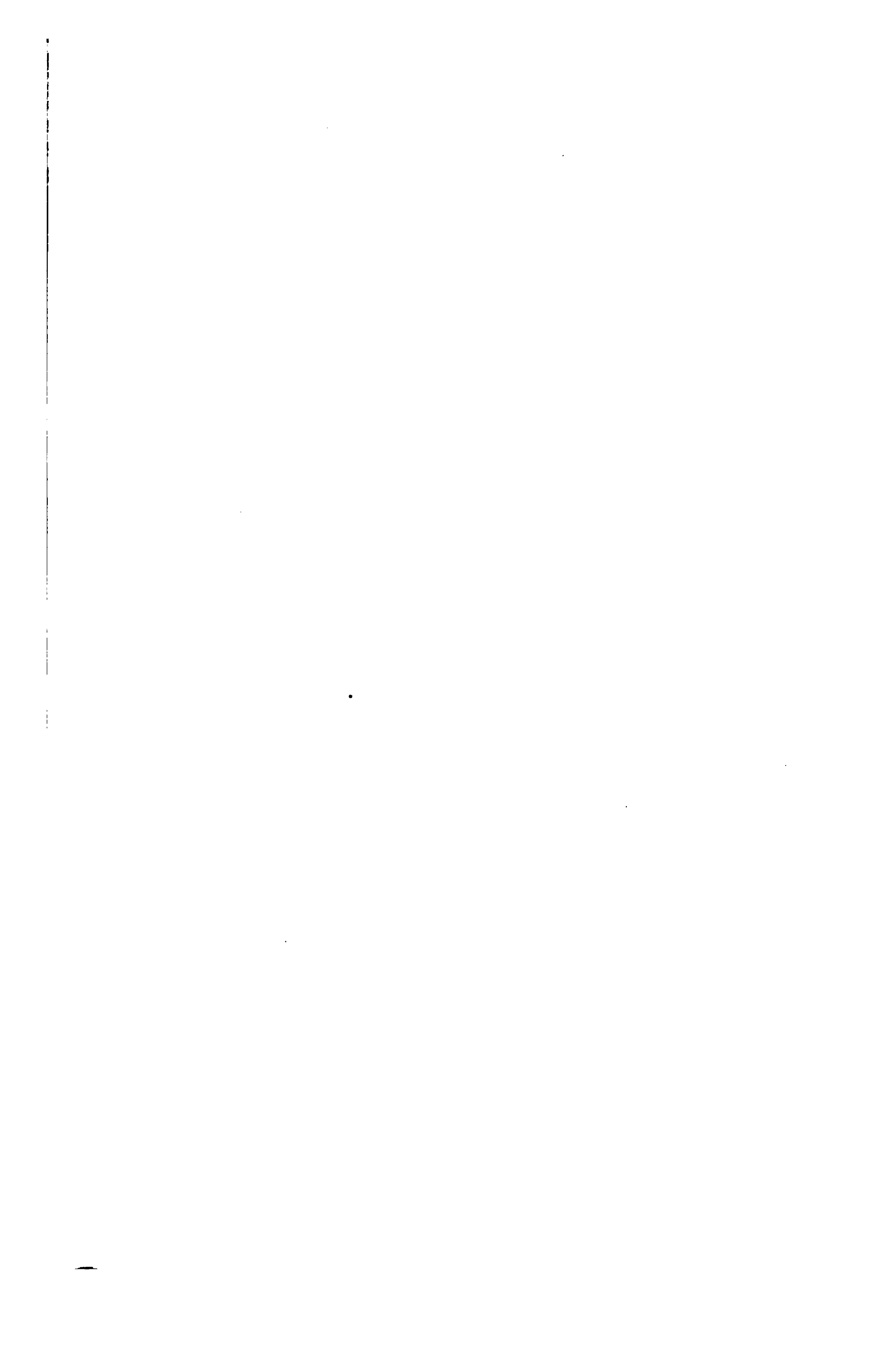
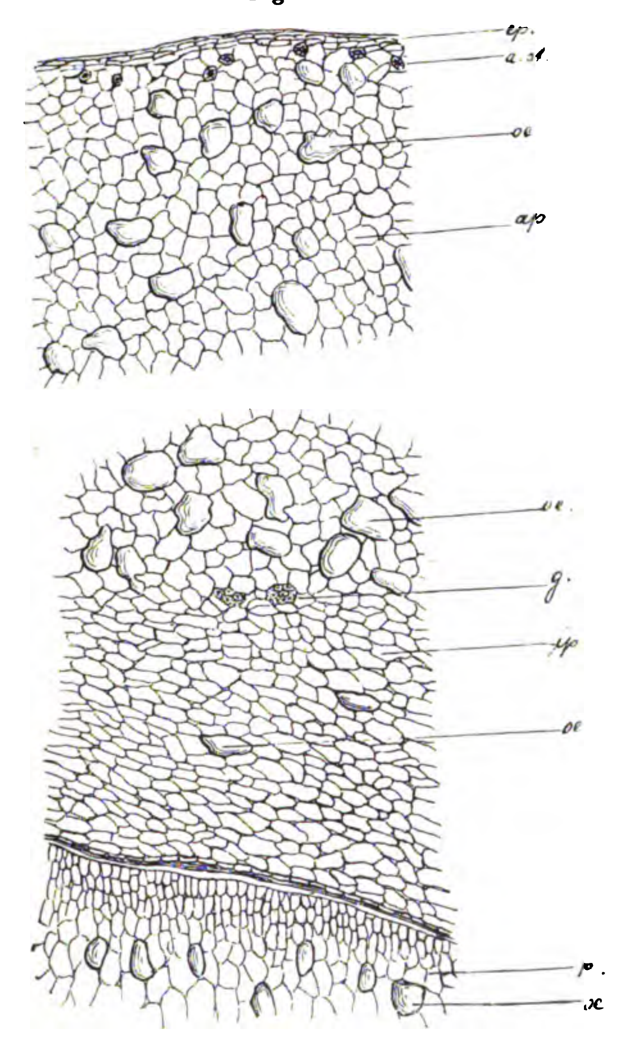


Fig. 3.



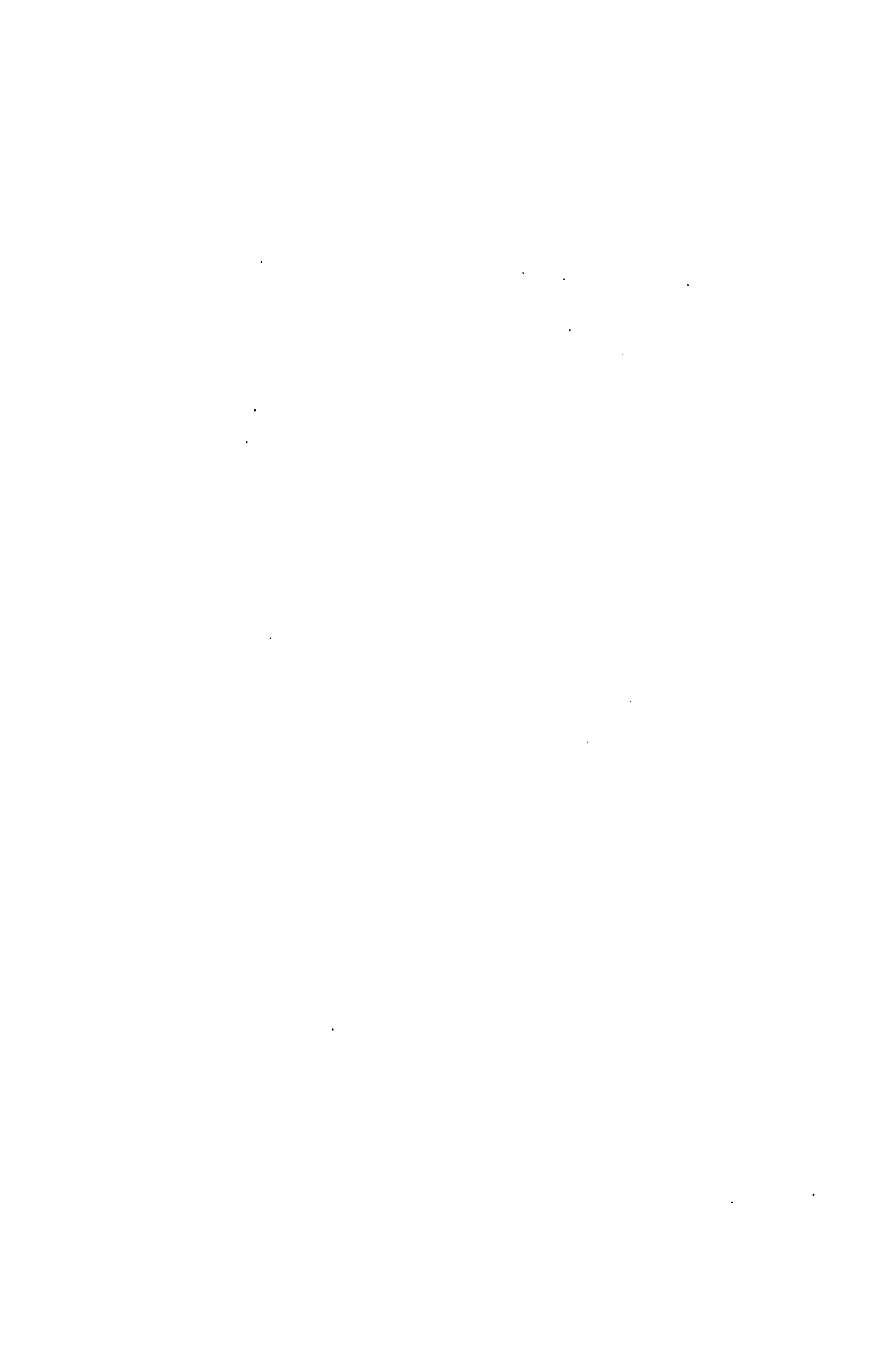


Fig. 4.



Aus dem Oele älterer Cubeben scheiden sich bei längerem Abkühlen ebenfalls Krystalle ab, Cubebencampher, auch Cubebén genannt. Dieser Körper, von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}, H_2O$, ist nicht identisch, wie sich aus Nachstehendem ergiebt, mit den von mir erhaltenen Krystallen. Cubebencampher schmilzt bei 65⁰ und löst sich in konz. Schwefelsäure farblos auf.

Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus siedendem Chloroform, aus welchem sich die Krystalle beim Erkalten abscheiden, erhielt ich einen schön weißen, sehr leichten, in kleinen Nadeln krystallisierenden Körper, dessen Schmelzpunkt bei 164⁰ lag. In konz. Schwefelsäure löste er sich mit gelbroter Farbe auf. Derselbe löste sich leicht beim Erwärmen in Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigäther und Eisessig, sehr schwer aber in Aether; in Petroläther war er völlig unlöslich. Stickstoff konnte in demselben nicht nachgewiesen werden.

Da ich von dem Körper im Ganzen nur 0,25 g isolieren konnte und mir von dieser geringen Menge noch ein Teil beim Reinigen verloren ging, so konnte ich leider nur eine einzige Verbrennungsanalyse ausführen:

0,1176 g Substanz gaben 0,2975 CO_2 = 0,08140 C.
und 0,1232 H_2O = 0,01368 H.

oder in Prozenten:

Berechnet für $C_{10}H_{16}, 2H_2O$:	Gefunden:
C = 69,76 Proz.	69,21 Proz.
H = 11,62 „	11,63 „
O = 18,60 „	19,16 „

Die Substanz sublimierte vor dem Verbrennen und bedeckte den kälteren Teil der Röhre mit langen, wohlausgebildeten Nadeln.

Wie ersichtlich, stimmen die erhaltenen Zahlen ziemlich gut auf einen Körper der Formel $C_{10}H_{16}, 2H_2O$ und dürfte demnach, wie der Cubebenkampher $C_{15}H_{24}, H_2O$ das Hydrat des Cadinens vorstellt, die hier vorliegende Substanz das Dihydrat eines Terpens von der Formel $C_{10}H_{16}$ bilden.

Nach dem Aufhören der Destillation im Vakuum waren im Fraktionskolben nicht unerhebliche Mengen eines nach dem Abkühlen festen, vollkommen spröden Harzes zurückgeblieben. Dasselbe war in Farbe, Konsistenz und Geruch dem Kolophoniumharze sehr ähnlich, die erhaltene Menge betrug etwas über 8 pCt. des

verwendeten Gesamtöles. Es ist in Chloroform, Aether, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte löslich, während es sich in Alkohol, Eisessig und Essigäther auch beim Kochen nur teilweise löst. Amylalkohol löst es beim Erwärmen vollständig, beim Abkühlen scheidet sich jedoch ein Teil wieder aus. Aus keinem Lösungsmittel gelang es, das Harz krystallisiert zu erhalten, nur mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes konnten in den Verdunstungsrückständen geringe Mengen sehr kleiner Krystalle erkannt werden. Durch sehr häufiges Ausfällen des Harzes aus seiner Lösung in heißem Amylalkohol mittelst Spiritus, bekam ich schließlich einen weißen, spröden, beim Erwärmen in der Hand nicht knetbaren Körper, welcher aber nichts von seiner harzartigen Natur verloren hatte und sich aus den verschiedenen Lösungsmitteln stets amorph abschied.

Die einzelnen durch Destillation im Vakuum erhaltenen Fraktionen wurden unter gewöhnlichem Druck rektifiziert. Wie bei der Destillation im Vakuum, so war auch hier eine schon bei 165 ^{0} beginnende teilweise Zersetzung des Oeles zu bemerken. Ein geringer Teil des Oeles, nur wenige Gramm, ging zwischen 140 bis 165 ^{0} über, die später übergehenden Anteile konnten der Hauptsache nach in zwei Fraktionen unterschieden werden, eine 40 Proz. des Gesamtöles betragende, zwischen 165—175 ^{0} siedende und eine 34 Proz. betragende, von 230—255 ^{0} überdestillierend. Die erste Fraktion war durchaus wasserhell, zeigte ein spez. Gewicht von 0,854 bei 22 ^{0} und drehte die Polarisationsebene im Wildt'schen Polaristrobometer bei 100 mm Röhrenlänge, um 22 ^{0} nach rechts. Die zweite Hauptfraktion besaß das spez. Gew. 0,9218, erwies sich als optisch inaktiv und zeigte eine stark gelbe Farbe. Eine bei ungefähr 270 ^{0} übergehende geringe Menge des Oeles hatte eine ausgesprochen blaugrüne Farbe, es dürfte demnach auch das ätherische Oel von Piper Lowong, ganz wie dasjenige von Piper Cubeba, in den höchstsiedenden Anteilen ein blaues Oel enthalten. Im Fraktionskolben hinterblieb schließlich nach beendeter Destillation ein harzartiger, brauner, klarer Rückstand, welcher sich nicht von dem bei der Destillation im Vakuum erhaltenen unterschied.

Bei Ausführung der weiteren Untersuchung gedachte ich mich zunächst an die von Schmidt für Cubeben angegebene Methode

anlehnen zu können. Das von dem ätherischen Oele befreite Pulver wurde von dem überstehenden Wasser getrennt, abgepreſst, auf dem Wasserbade von den letzten Resten Feuchtigkeit befreit und die zusammengeballte Masse wieder in ein mittelfeines Pulver verwandelt. Ich versuchte dasselbe mit Alkohol auszuziehen, doch stellte sich die Unmöglichkeit einer vollständigen Erschöpfung diesem entgegen. Das Pulver wurde sowohl wochenlanger Maceration wie Digestion, unter sehr häufigem Abpressen und Uebergieſsen mit neuen Mengen Alkohol, unterworfen, stets nahm aber dieser aufs Neue eine gelbe Farbe an; auch ein wiederholtes Auskochen mit Alkohol führte zu keinem besseren Resultate, selbst nach einer monatelang fortgesetzten kontinuierlichen Perkolation blieb die abtropfende Flüssigkeit immer noch verhältnismäſsig stark gefärbt. Schlieſslich wurde das Pulver in einem eigens zu diesem Zwecke, aus Metall angefertigten, groſsen Soxhlet'schen Extraktionsapparat gebracht und 14 Tage lang mit siedendem Alkohol extrahiert. Als aber auch dann noch der Alkohol stark gefärbt blieb, wurde der Versuch, die Erschöpfung mit dieser Flüssigkeit zu erzwingen, aufgegeben. Wie sich später herausstellte, wurde die stete Gelbfärbung des Alkohols durch die wasserlöslichen Extraktivstoffe bedingt, dieselben waren etwas, wenn auch nur in Spuren, in demselben löslich.

Nach vielfachen tastenden Versuchen zur Auffindung einer anderen Methode behufs Gewinnung der krystallisierenden Substanzen, gelangte ich schlieſslich zu der nachstehend zu beschreibenden, welche mir für meine Zwecke als die am meisten geeignete erschien;

Das von dem aetherischen Oele durch Destillation mit Wasserdämpfen befreite Pulver wurde nach dem Trocknen und abermaligem Pulverisieren in den erwähnten Extraktionsapparat, in welchem rund 800 g auf einmal verarbeitet werden konnten, gebracht und mit Aether extrahiert. Nach vollständiger Erschöpfung wurde die Extraktion mit Chloroform fortgesetzt, doch entzog dieses dem Pulver selbst nach zweitägigem Ausziehen nur unwesentliche Spuren. Die Auszüge wurden von Aether resp. Chloroform durch Destillation befreit und die letzten anhaftenden Spuren durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Ich erhielt so ein dickes, noch stark nach aetherischem Oele riechendes Extrakt von dunkel braunroter Farbe und brennend scharfem Geschmack, der besonders

intensiv hervortrat, wenn eine Spur des Extraktes, in Alkohol oder Aether gelöst, auf die Zunge gebracht wurde. Dasselbe wurde mit etwa dem gleichen Gewichte Glaspulver gemischt und im Extraktionsapparate mit leichtsiedendem Petroläther ausgezogen. Den vom Petroläther nicht aufgenommenen Anteil gewann ich durch weiteres Ausziehen mit Aether wieder, es stellte derselbe, nach dem Verdunsten des Aethers, ein braunes, in der Kälte festes Harz dar, dasselbe war völlig geruchlos, also frei von ätherischem Oel, der Geschmack war wie vorher, ein brennend scharfer. Beim Behandeln des Harzes mit verdünnter Kalilauge, zeigte sich, dass durch dieselbe nicht unwesentliche Mengen in Lösung gingen, ich löste es daher abermals in Aether und schüttelte die ätherische Lösung zum Zweck der Entfernung des in Kalilauge löslichen Teiles mit einer gröfseren Menge einer 4 prozentigen Lauge. Beim Ablassen derselben gewahrte ich zu meinem gröfsten Erstaunen, dafs sich eine geringe Menge Krystalle abgeschieden hatte. Dieselben wurden gesammelt und die ätherische Harzlösung abermals mit Kalilauge geschüttelt, wobei sich wiederum nach 24 stündigem Stehen Krystalle gebildet hatten und zwar an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten. Die Operation wurde nun so oft wiederholt, als noch ein Abscheiden von Krystallen beobachtet wurde. Ein Versuch, die Kalilauge durch Wasser zu ersetzen, mifslang vollständig, da die ätherische Harzlösung eine so innige Emulsion mit demselben bildete, dafs an ein Absetzen gar nicht zu denken war, erst durch erneuten Zusatz von etwas konzentrierter Lauge konnte eine glatte und vollkommene Scheidung erzielt werden. Die letzten Reste an Krystallen konnten übrigens nicht auf diese Weise dem Harze entzogen werden, noch viel weniger aber durch Auflösen desselben in den verschiedenen Lösungsmitteln und langsamer Verdunstung derselben. Dagegen gelang eine Gewinnung weiterer Mengen von Krystallen mit Hülfe der Kalk-Aetherextraktionsmethode. Das Harz wurde zu diesem Zwecke mit dem zehnfachen seines Gewichtes an Aetzkalk gemischt, mit der zur Löschung des letzteren theoretisch nötigen Menge Wasser versetzt und das Gemisch nach erfolgter Löschung im Extraktionsapparate mit Aether ausgezogen.

Die bei den verschiedenen Operationen gesammelten, dunkelbraunen, noch mit Harz vermischten Krystalle erwiesen sich als in

Aether sehr schwer löslich, sie wurden daher durch wiederholtes Abwaschen mit kaltem Aether von dem gröfsten Teile des anhängenden Harzes befreit und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt. Die Untersuchung derselben, über welche ich im Verlaufe dieser Arbeit noch ausführlicher berichten werde, ergab, dafs sie mit Piperin, dem im schwarzen Pfeffer enthaltenen Alkaloide, identisch waren.

Wie vorhin erwähnt, hatte ich das ursprüngliche ätherische Extrakt mit Glaspulver gemischt und mit Petroläther extrahiert. Der Auszug wurde von dem gröfsten Teile des letzteren durch Destillation befreit und der Rückstand etwa drei Wochen lang der Ruhe überlassen. Während dieser Zeit hatte sich der Rest des Petroläthers fast völlig verflüchtigt und es hatte sich, neben einem flüssigen Rückstande, am Boden der Schale eine bedeutende Menge Krystalle krustenförmig abgesetzt. Dieselben wurden gesammelt, mit kaltem Petroläther, in welchem sie sich als nahezu unlöslich erwiesen, abgewaschen und durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol gereinigt. Ich erhielt so einen blendend weifsen, in langen Nadeln aus Alkohol krystallisierenden Körper, welcher sich in jeder Beziehung von dem von mir ebenfalls erhaltenen, vorhin erwähnten Piperin unterschied. Es läfst sich dieser Körper auch mit keinem anderen schon bekannten, also auch nicht mit den bereits aus anderen Piperaceenpflanzen isolierten Substanzen, wie z. B. Cubebin und Methysticin, indentificieren.

Ich schlage daher für diesen von mir aufgefundenen, völlig neuen Körper, von der Formel $C_{20}H_{20}O_6$, in Anbetracht gewisser später zu erörternder Beziehungen, in welchen er zu dem im Piper Cubeba enthaltenen Cubebin steht, den Namen Pseudocubebin vor. Eine genaue Beschreibung und ausführlichere Untersuchung desselben wird der Gegenstand eines nachher folgenden Teiles dieser Arbeit sein.

Der von den Krystallen getrennte Teil des Petrolätherauszuges wurde auf dem Wasserbade von den letzten Spuren noch anhaftenden Petroläthers befreit; der bleibende Rückstand war bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und bestand aus einem Gemisch von fettem Oel, ätherischem Oel und Harz. Zur Trennung des ätherischen Oeles wurde das Gemenge der Destillation im Wasserdampfstrome unter-

worfen, eine Operation, die eine geraume Zeit in Anspruch nahm, da das ätherische Oel mit unbeschreiblicher Hartnäckigkeit zurückgehalten wurde. Erst nach 14 tägiger ununterbrochener Destillation konnte ich kein übergehendes Oel mehr konstatieren.

Das so gewonnene Oel unterschied sich wesentlich, wie früher erwähnt, von dem aus der Droge selbst gewonnenen, sowohl in Farbe und Konsistenz, als auch hinsichtlich des optischen Verhaltens.

Das im Kolben zurückgebliebene Gemenge von fettem Oel und Harz wurde vom Wasser getrennt und dessen letzte Spuren auf dem Wasserbade entfernt. Die Entfernung des Harzes gelang, indem ich das in wenig Petroläther gelöste Gemisch in eine große Menge dieses Lösungsmittels goß, worauf sich das Harz in Flocken abschied und durch Filtration von der Oellösung getrennt werden konnte. Es beruht diese Abscheidung auf der Unlöslichkeit dieses Harzes in kaltem Petroläther, während es von der konzentrierten Petroläther-Oellösung vollkommen in Lösung gehalten wurde. Es gelang übrigens erst nach verschiedentlicher Wiederholung dieser Operation, das Oel vollständig von dem Harze zu befreien. Letzteres besaß noch immer den schon mehrfach erwähnten, intensiv scharfen Geschmack und war auch sonst dem vorhin beschriebenen, piperinhaltigen Harze ähnlich. Da bei letzterem der scharfe Geschmack durch einen Gehalt an Piperin bedingt war, so lag die Vermutung nahe, daß auch das vorliegende Harz solches enthielt, und in der That konnten nicht unwesentliche Mengen aus demselben gewonnen werden. Zunächst behandelte ich die ätherische Lösung desselben genau wie vorhin beschrieben, mit 4 proz. Kalilauge, welche auch hier einen Teil des Harzes löste, ohne aber gleichzeitig eine Krystallabscheidung zu veranlassen. Es hatte dieses unzweifelhaft darin seinen Grund, daß dieses Harz wesentlich geringere Mengen Piperin enthielt, wie das zuerst beschriebene. Der in Kalilauge unlösliche Anteil wurde in Aether gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich das Piperin abschied und durch Abspülen mit Aether und Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden konnte.

Die Lösung des fetten Oeles in Petroläther wurde durch Destillation von letzterem befreit, und ich erhielt so nach völliger

Verjagung desselben eine bei mittlerer Temperatur dickflüssige Masse von mildem, öligem Geschmack und schöner orangeroter Farbe. Bei niedriger Temperatur nahm das Oel eine salbenartige Konsistenz an und es schieden sich nach längerem Stehen kleine Kryställchen freier Fettsäuren ab, welche dem Ganzen ein mehr körniges Aussehen gaben. In kaltem Weingeist löst es sich langsam, aber vollständig, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fette und ätherische Oele lösen es mit Leichtigkeit. Alle Lösungen zeigen die dem fetten Oele charakteristische orangerote Farbe.

Das fette Oel ist in der Frucht im wesentlichen nur im Pericarp und Endosperm enthalten und in diesen Teilen unter dem Mikroskope leicht als formlose, kleine orangerote Klümpchen, welche das Gewebe durchsetzen, zu erkennen.

Ich erwähnte Seite 243, dafs ich einen Teil der gepulverten Früchte vergeblich mit Alkohol zu erschöpten versucht habe. Dieser Teil wurde im Extraktionsapparate weiter mit Aether ausgezogen, wobei eine nur sehr geringe Menge braunen Harzes in Lösung ging, welches nach dem Auflösen in Chloroform, beim Verdunsten lange nadelförmige Krystalle hinterliefs. Die Reinigung derselben machte grofse Schwierigkeiten, da das Harz ihnen sehr hartnäckig anhaftete, doch gelang es mir schliefslich, ein reines Produkt durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten. Die gewonnenen, seidenartig glänzenden, nadelförmigen Krystalle waren von rein weifser Farbe und aufserordentlich geringem specifischen Gewicht. Da mir zur eingehenden Untersuchung zu wenig Material zur Verfügung stand, ich gewann nur einige Centigramme des völlig reinen Körpers, so mufs ich mich mit der Anführung einiger Eigenschaften desselben begnügen:

Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 119°.

Zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig, aber längere Zeit erhitzt, sublimierte dieselbe.

Auf dem Platinblech erhitzt, verbrannte sie mit bläulicher Flamme.

Sie war unlöslich in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren, äufserst schwer löslich in Aether, etwas weniger schwer in kochendem Alkohol und Chloroform.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkte garnicht auf die Krystalle ein, auch beim gelinden Erwärmen war keinerlei Farbenreaktion wahrzunehmen, beim Zerreiben mit einem Kryställchen von Kaliumdichromat nahm die Mischung in der Wärme schnell, in der Kälte langsam, eine rein grüne Farbe an, die bei längerem Stehen schön blaugrün wurde.

Konzentrierte und rauchende Salpetersäure, konzentrierte Salzsäure und Phosphorsäureanhydrid zeigten keinerlei Einwirkung.

Bei den zahlreichen Methoden, nach welchen ich die Droge untersuchte und bei dem steten Streben, etwas besseres, zweckentsprechenderes zu finden, war es mir nicht möglich gewesen, auf eine quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile grofses Gewicht zu legen. Ich nahm daher, um dieses nachzuholen, eine neue, nach der dargelegten Methode ausgeführte Untersuchung mit einer weniger grofsen Menge von Piper Lowong vor, deren Resultat ich hier folgen lasse:

Piper Lowong enthält nach derselben in 100 Teilen:

Hygroskopisches Wasser	2,08	Proz.
Aetherisches Oel	12,35	„
Fettes Oel	4,10	„
In Kalilauge lösliches Harz	3,90	„
In Kalilauge nicht lösliches Harz	4,19	„
Piperin	1,50	„
Pseudocubebin	0,71	„
Nach Extraktion mit Aether zurückbleibendes Pulver und Verlust	71,17	„

Es hat sich bei den Untersuchungen von Pflanzen aus der Familie der Piperaceen herausgestellt, dafs diejenigen, in welchen Piperin vorkommt, kein Cubebin oder einen diesem ähnlichen Körper enthalten und dafs umgekehrt in denjenigen, in welchen Cubebin oder ein diesem verwandter Körper nachgewiesen wurde, keine alkaloidartige Substanz aufgefunden werden konnte. So enthält z. B. Piper Cubeba Cubebin und kein Alkaloid; Piper nigrum, Piper longum u. a. m. aber Piperin und keinen dem Cubebin ähnlichen Körper. In Kawa-Kawa, der Wurzel von Piper methysticum will Gobley[1]) neben dem dem Cubebin verwandten Methysticin, aller-

[1]) Gobley, recherches chim. s. la rac. de Kawa. J. de ph. et ch. Ser. III. T. 37. p. 19.

dings ein Alkaloid aufgefunden haben, durch eine im Laboratorium des Herrn Professor Hartwich von Herrn Apotheker Rudolf Otto ausgeführte Untersuchung dieser Wurzel, wie auch durch die Untersuchungen anderer Forscher (Cuzent[1]), Nölting und Kopp[2])) ist aber unzweifelhaft nachgewiesen, dafs Gobley im Irrtum ist und dafs Piper methysticum nicht die Spur eines stickstoffhaltigen, alkaloidartigen Körpers aufzuweisen hat. Auch Peckolt[3]), welcher sich in letzter Zeit mit der Untersuchung amerikanischer Piperaceen beschäftigt, hat niemals ein Alkaloid und einen mit dem Cubebin verwandten Körper in ein und derselben Pflanze aufgefunden, sondern stets getrennt, das eine oder das andere in verschiedenen Pflanzen.

Es scheint also der eine Körper den andern in den Pflanzen zu vertreten.

Eine gewifs interessante und bemerkenswerte Ausnahme macht nun aber das von mir untersuchte Piper Lowong, in welchem ich die Gegenwart eines dem Cubebin jedenfalls verwandten Körpers neben dem Alkaloide Piperin habe nachweisen können.

Ich gehe nun über zu der Beschreibung der beiden zu eingehenderen Untersuchungen in hinreichender Menge isolierten, krystallisierten Körper und werde zunächst den alkaloidähnlichen abhandeln.

Die bei den verschiedenen Operationen erhaltene Menge dieser Substanz betrug etwas über 53 g. Um sie analysenrein zu erhalten, wurden die anfangs stark mit Harz verunreinigten Krystalle zunächst mehrfach mit Aether gewaschen, in alkoholischer Lösung verschiedentlich mit Tierkohle behandelt und schliefslich so oft aus kochendem Weingeist umkrystallisiert, bis zwei auf einander folgende Krystallisationen genau denselben Schmelzpunkt zeigten. Letzterer mit dem des Piperins übereinstimmend, lag bei 129,5° (uncor.)

Ich bemerke hierbei, dafs sämtliche in dieser Arbeit angegebene Schmelzpunkte uncorrigiert sind und mit einem Satz kleiner Geissler'scher Thermometer ermittelt wurden. Letztere dienten auch zur Ermittelung der angegebenen Siedepunkte.

---

[1]) Cuzent, Compt. rend. 1861. S. 205.
[2]) Nölting & Kopp, Monit. scientif. 1874. S. 920.
[3]) Peckolt, Brasil. Heil- und Nutzpflanzen.

Die bei 129,5° schmelzenden Krystalle bildeten monokline Säulen, von sehr schwach gelblicher Farbe und einem, besonders in alkoholischer Lösung hervortretenden, äufserst intensiven, scharfen, pfefferartigen Geschmack. In kaltem Wasser lösten sie sich so gut wie gar nicht, kochendes nahm etwas davon auf und die heifs filtrierte Lösung trübte sich beim Erkalten. Als vorzüglichste Lösungsmittel wurden Chloroform, Benzol und Alkohol gefunden, welche namentlich beim Erwärmen sehr reichliche Mengen des Körpers aufnahmen. In Aether war derselbe nur schwer löslich, noch weniger vermochte Petroläther zu lösen. Mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, ging nur wenig in dieselbe über, etwas mehr wurde beim Kochen aufgenommen und es färbte sich dabei die Lösung intensiv gelb. Diese Lösung, mit den gebräuchlichsten Alkaloidreagentien, wie Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Wismuthjodidjodkalium, Meyer'sches Reagens, Pikrinsäure u. a. behandelt, gab die für Alkaloide charakteristischen Niederschläge, teilweise in schön krystallisierter Form. Der Körper war also alkaloidartiger Natur und mufste demnach Stickstoff enthalten. Der nachfolgende, zum qualitativen Nachweis desselben angestellte Versuch, bestätigte diese Voraussetzung:

Eine geringe Menge Substanz wurde mit metallischem Kalium in einem kleinen Reagensgläschen erhitzt, das heifse Röhrchen in kaltes Wasser getaucht, wobei dasselbe zersplitterte, die filtrierte Flüssigkeit mit einem Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, aufgekocht, dann ein Tropfen Eisenchloridlösung hinzugefügt und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich ein Niederschlag von Berlinerblau absetzte. Die Anwesenheit von Stickstoff war somit unzweifelhaft.

Die in der üblichen Weise mit Kupferoxyd ausgeführten Verbrennungsanalysen lieferten folgende Ergebnisse:

a) Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff:

I. 0,1952 g Substanz gaben 0,5098 CO_2 = 0,13904 C.
und 0,1255 H_2O = 0,01394 H.

II. 0,1949 g Substanz gaben 0,5093 CO_2 = 0,1389 C.
und 0,12294 H_2O = 0,01366 H.

III. 0,1500 g Substanz gaben 0,3905 CO_2 = 0,1065 C.
und 0,0944 H_2O = 0,0105 H.

IV. 0,1482 g Substanz gaben 0,3871 CO_2 = 0,1056 C.
und 0,0940 H_2O = 0,0104 H.

b) Bestimmung des Stickstoffs:

I. 0,1355 g Substanz gaben 6,6 ccm feuchten Stickstoff.
bei 20⁰ und 717 mm Barometerstand (red.) = 0,007104 N.

II. 0,3120 g Substanz gaben 14,7 ccm feuchten Stickstoff
bei 16⁰ und 717 mm Barometerstand (red.) = 0,0160 N.

III. 0,1726 g Substanz gaben 9 ccm feuchten Stickstoff
bei 22⁰ und 717 mm Barometerstand (red.) = 0,009616 N.

IV. 0,1716 g Substanz gaben 8,75 ccm feuchten Stickstoff
bei 22,5⁰ und 717 mm Barometerstand (red.) = 0,009349 N.

oder in Prozenten:

Berechnet für Piperin: $C_{17}H_{19}NO_3$	Gefunden: I	II	III	IV
C = 71,58 Proz.	71,23 Proz.	71,26 Proz.	71,00 Proz.	71,25 Proz.
H = 6,66 „	7,14 „	7,01 „	7,00 „	7,01 „
N = 4,91 „	5,25 „	5,15 „	5,56 „	5,40 „

Das Alkaloid hatte somit die Zusammensetzung des Piperins und konnte in der That mit diesem durch folgende charakteristische Farbenreaktionen identifiziert werden:

Konz. Schwefelsäure giebt mit den Krystallen eine intensiv blutrote Färbung.

Zerreibt man dieselben zunächst mit wenig Ammoniummolybdat und fügt dann etwas konz. Schwefelsäure hinzu, so tritt zunächst die gleiche Färbung auf, dieselbe macht aber bald einer tiefblauen Platz, welche nach einiger Zeit in blaugrün umschlägt.

Wird der Körper mit konz. Salpetersäure übergossen, so färbt er sich blutrot, während die Säure eine gelbe Färbung annimmt.

Uebergießt man die Krystalle mit etwas Eisessig und fügt eine Spur Kaliumnitrit hinzu, so beobachtet man nach einiger Zeit das Auftreten einer kanariengelben Färbung.

Flückiger[1]) giebt an, daß durch Piperin bei der letzterwähnten Reaktion eine rote Färbung hervorgerufen werde. Es beruht diese Angabe offenbar auf einen Druckfehler, denn zahlreiche von mir angestellte Versuche mit Piperin der verschiedensten Herkunft ergaben stets das Auftreten einer rein gelben Farbe.

Wie zu ersehen ist, stimmen auch diese sämtlichen Farbenreaktionen mit den für Piperin angegebenen genau überein.

Der in Piper Lowong aufgefundene, alkaloidartige Körper kann somit als Piperin angesprochen werden, denn sowohl seine

[1]) Flückiger, Reaktionen.

Krystallform, seine Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln, die elementare Zusammensetzung und die charakteristischen Farbenreaktionen stimmen mit Piperin überein.

Das Pseudocubebin

ist in den Früchten in geringerer Menge als Piperin und zwar nur zu 0,71 Proz. enthalten. Dasselbe konnte im Verhältnis zum Piperin leicht in reinem Zustande erhalten werden, da es in siedendem Alkohol und zwar in annähernd 30 Teilen löslich ist und sich beim Erkalten fast quantitativ krystallinisch wieder ausscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Behandeln mit Tierkohle erhielt ich das Pseudocubebin in langen, rein weißen, geruch- und geschmacklosen Nadeln, von welchen einige die Länge von über 5 cm erreichten. Ganz anders krystallisiert es aus Benzol. Ueberläßt man eine Lösung von Pseudocubebin in reinem Benzol der langsamen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet es sich nicht in Nadeln, sondern in farblosen, harten, glasglänzenden rhombischen Platten aus. Sein vorzüglichstes Lösungsmittel ist Chloroform, welches sehr reichliche Mengen davon aufzunehmen vermag. In kaltem Weingeist ist es wenig löslich, dagegen reichlicher in kochendem. Aether löst es nur schwer, noch bedeutend schwerer ist es in Petroläther löslich. Benzol, Schwefelkohlenstoff, Xylol, Paraffinöl und ätherische Oele sind gute Lösungsmittel für Pseudocubebin.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 122°.

Das Pseudocubebin ist stickstofffrei, der Versuch wurde in genau der gleichen Weise, wie bei Piperin angegeben, ausgeführt und ergab ein völlig negatives Resultat.

Die Elementaranalysen desselben ergaben die überraschende Thatsache, daß es dieselbe empirische Zusammensetzung ($C_{10} H_{10} O_3$) hat, wie das bei 125° schmelzende Cubebin:

I. 0,1536 g Substanz gaben 0,3774 CO_2 = 0,1029 C
und 0,0766 H_2O = 0,008511 H,

in Prozenten ausgedrückt und das Verhältnis von C, H und O berechnet:

C = 66,92 Proz. : 12 = 5,58 : 0,573 = 10 C
H = 5,54 Proz. : 1 = 5,54 : 0,573 = 10 H
O = 27,54 Proz. : 16 = 1,72 : 0,573 = 3 O

II. 0,1174 g Substanz gaben 0,2884 CO_2 = 0,07866 C
und 0,0566 H_2O = 0,00629 H

III. 0,1845 g Substanz gaben 0,4547 CO_2 = 0,1240 C
und 0,0903 H_2O = 0,01003 H,

oder in Prozenten

berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$:	gefunden: I.	II.	III.
C = 67,41 Proz.	66,92 Proz.	67,00 Proz.	67,21 Proz.
H = 5,62 Proz.	5,54 Proz.	5,35 Proz.	5,43 Proz.
O = 26,96 Proz.	27,54 Proz.	27,65 Proz.	27,36 Proz.

Bei der nahen botanischen Verwandtschaft, welche Piper Lowong zu Piper Cubeba besitzt, beide gehören zu der Abteilung Eupiper, Sectio Cubeba, lag der Gedanke nahe, dass Pseudocubebin mit Cubebin identisch sei, allein die vollständige, im Nachstehenden beschriebene Verschiedenheit vieler wesentlicher Eigenschaften und Reaktionen beider Körper zeigten zur Genüge, dafs dieselben trotz mancher auch in konstitutioneller Hinsicht unleugbarer verwandtschaftlicher Beziehungen, nicht identisch sein können. In einfachster, augenfälligster Form zeigt sich das daran, dafs die für Cubebin charakteristische Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure, mit welch' letzterer das Cubebin eine prachtvolle purpurviolette Färbung hervorruft, beim Pseudocubebin ausbleibt, eine Erscheinung, welche die Veranlassung zu vorliegender Untersuchung gebildet hatte. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich nämlich das Pseudocubebin gelbbraun, besonders schön läfst sich die Einwirkung der Säure beobachten, wenn man den Körper in Spiritus löst und die Säure tropfenweise zugiebt. — Mischt man die Substanz mit wenig Ammoniummolybdat und fügt eine geringe Menge Schwefelsäure hinzu, so tritt zunächst ebenfalls Gelbfärbung auf, dieselbe macht nach einiger Zeit einer prachtvollen, intensiv blauen Farbe Platz, welche nach längerem Stehen einen rötlichen Ton annimmt. Diese Reaktion tritt mit um so gröfserer Schärfe und Deutlichkeit auf, je weniger Substanz und Säure angewendet wird.

Konz. Salpetersäure färbt die Substanz schwach gelb, die Säure wird ebenfalls gelb.

Rauchende Salpetersäure löst den Körper unter heftiger Reaktion, die Lösung wird durch Wasser gefällt.

Die zerriebenen Krystalle, mit einer frisch bereiteten Zinkchloridlösung (1 + 19) übergossen, färben sich nach dem Abdunsten der Lösung auf dem Wasserbade rotviolett.

Die alkoholische Lösung von Pseudocubebin ist durchaus geschmacklos, im Gegensatz zu Cubebin, welches in gelöstem Zustande einen unangenehm bitteren Geschmack besitzt.

Das Pseudocubebin ist optisch aktiv. Eine Lösung, enthaltend 1,656 g desselben in 32,406 g Chloroform, wurde im Polaristrobometer von Wildt untersucht. Sie lenkte bei 200 mm Röhrenlänge und mittlerer Temperatur die Ebene des polarisierten Lichtstrahls um 9,5 ^{0} nach rechts ab.

Ein mit Cubebin angestellter Versuch ergab, dafs dieses ebenfalls optisch aktiv, aber entgegengesetzt dem Pseudocubebin stark linksdrehend ist. 1,632 g in 32,473 g Chloroform gelöst, lenkten die Ebene um 7 ^{0} nach links ab.

Diese Verschiedenheit hinsichtlich der Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtstrahles liefs mich vermuten, dafs Pseudocubebin die rechtsisomere Form des Cubebins sei. In der That lenkt ersteres die Ebene fast ebenso viel nach rechts ab, wie letzteres nach links. Weitere Bestätigungen dieser Vermutung habe ich allerdings nicht auffinden können, und wenn man erwägt, dafs die verschiedenen optischisomeren Formen eines Körpers chemisch Idendität oder doch bei mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen die gröfste Ahnlichkeit besitzen, so zeigen die weiteren angestellten Versuche, dafs die ausgesprochene Vermutung kaum richtig sein kann, ich habe wenigstens bei der, soweit es die mir zu Gebote stehende geringe Menge Substanz erlaubte, möglichst ausgedehnten Versuchsreihe keine Stereoisomerie von Pseudocubebin und Cubebin nachweisen können.

Ein Versuch, den einen Körper durch längeres Erhitzen über die Schmelztemperatur, analog z. B. der r. und l. Mandelsäure, in den anderen bezw. eine racemische Verbindung überzuführen, ergab ein negatives Resultat. Nach zwölfstündigem Erhitzen im Paraffinbade auf 150 ^{0} blieb Pseudocubebin wie auch Cubebin völlig unverändert, beide waren zu einer klaren gelblichen Masse zusammengeschmolzen, beide nahmen durch Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol ihre frühere Krystallform wieder an, ohne an ihren charakteristischen, namentlich optischen Eigenschaften, Einbufse erlitten zu haben.

Um mich zu vergewissern, dafs dem Pseudocubebin nicht etwa die einfache Formel $C_{10} H_{10} O_3$, sondern wirklich die auch für Cu-

bebin angegebene Molekularformel $C_{20}H_{20}O_6$ zukommt, führte ich einige Molekulargewichtsbestimmungen nach der von Beckmann[1]) empfohlenen Siedemethode aus. Dieselben wurden mit Benzol in dem von ihm empfohlenen Apparate angestellt.

I. Bestimmung.

Angewandte Menge Benzol 21.70 g.

1.	Benzol + 0,3881 g	Substanz	: Siedepunktserhöhung	= 142.
2.	„ + 0,7862 „	„	: „	= 285.
3.	„ + 1,1702 „	„	: „	= 417.

Berechnet nach der Formel: $M = K.\frac{S}{L.\,\Delta}$

K für Benzol = 2670.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{20}H_{20}O_6$	1.	2.	3.
356	336,4	339,1	344,4

II. Bestimmung.

Angewandte Menge Benzol : 17,89 g.

1.	Benzol + 0,6149 g	Substanz	: Siedepunktserhöhung	= 283.
2.	„ + 1,4581 „	„	: „	= 600.
3.	„ + 2,1832 „	„	: „	= 868.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{20}H_{20}O_6$	1.	2.	3.
356	323	360	373,8

Das Mittel aus den gefundenen Zahlen beträgt 349,2, es ist also unzweifelhaft, daſs dem Pseudocubebin die Molekularformel $C_{20}H_{20}O_6$ = 356 zukommt.

Nach Eykman's[2]) Angaben besitzt das Cubebin dieselbe Molekulargröſse, vorausgesetzt, daſs die von Eykman ermittelten Zahlen auch wirklich auf echtes Cubebin stimmen.

Wenn ich mir erlaube, dieses vorläufig nicht als durchaus sicher anzusehen, so stütze ich mich dabei auf die Ergebnisse der von mir nach dem Beckmann'schen Siedeverfahren mit allen Kautelen ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen. Dieselben wurden ausgeführt mit einem von E. Merck-Darmstadt direkt bezogenen Cubebin, welches alle diesem Körper zukommenden charakteristischen Eigenschaften besaſs. Nachstehend gebe ich das Resultat der mit diesem Cubebin angestellten Bestimmungen.

Angewandte Menge Benzol 22,08 g.

---

1) Beckmann, Zeitschrift f. physik. Chem. 1891 Bd. VIII S. 229.
2) Eykmann, Berl. Ber. 23, S. 857.

1. Benzol + 0,3249 g	Substanz	: Siedepunktserhöhung	= 56.
2. „ + 0,6469 „	„	: „	= 117.
3. „ + 0,8409 „	„	: „	= 150.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{40}H_{40}O_{12}$	1.	2.	3.
712	702,2	667,5	680,8

Wie ersichtlich, kommt hiernach dem Cubebin nicht die von Eykman ermittelte doppelte Molekulargröfse, sondern die vierfache zu.

Nun ist aber interessant, dafs ich gelegentlich einer Nachbestellung von dem Drogenhause B. Siegfried-Zofingen ein Cubebin erhielt, welches nach der in analoger Weise wie die vorige ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung in der That die von Eykman angegebene Molekulargröfse $C_{20}H_{20}O_6$ besitzt. Es ist also höchst wahrscheinlich, dafs im Handel unter dem Namen Cubebin verschiedene unter sich wohl sehr ähnliche Produkte vorkommen, und kann dieses auch nicht übermäfsig Wunder nehmen, wenn man die grofse Menge der mit Piper Cubeba sehr nahe verwandten Früchte bedenkt, welche als Surrogate für Cubeben vertrieben werden. Auch in der pharmakologischen Sammlung der pharmazeutischen Abteilung des Eidgen. Polytechnikums findet sich ein Cubebin unbekannter Herkunft, welches, obgleich ähnliche Farbenreaktionen zeigend, doch mit dem echten Cubebin hinsichtlich des Schmelzpunktes, der Löslichkeitsverhältnisse etc. nicht übereinstimmt.

Vielleicht läfst sich auch durch Annahme verschiedener Handelssorten erklären, dafs Weidel[1]) bei Behandlung des Cubebins mit Salpetersäure keinen Nitrokörper, sondern Oxalsäure und Pikrinsäure als Einwirkungsprodukte erhielt, während ich bei der gleichen Operation ein schön krystallisierendes Nitrocubebin bekam, und zwar bei fast quantitativer Ausbeute. Es ist doch nicht gut anzunehmen, dafs Weidel diesen Körper „übersehen“ haben könnte, sondern viel wahrscheinlicher ist es, dafs derselbe ein von dem meinigen verschiedenes Cubebin unter Händen hatte. Ich bemerke übrigens, dafs ich sowohl mit einem von Herrn Prof. Schmidt seiner Zeit aus echten Cubeben selbst dargestellten Cubebin, von welchem sich

[1]) Weidel, l. c.

eine geringe Menge in der hiesigen pharmakologischen Sammlung befindet, als auch mit demjenigen, welches ich von E. Merck und von B. Siegfried bezogen habe, einen Nitrokörper erhalten habe.

Möglicherweise ist auch auf die Verschiedenheit des Cubebins im Handel zurückzuführen, dafs Weidel einerseits und Angeli und Mole[1]) andererseits durch Einwirkung von Brom unter genau den gleichen Bedingungen zu zwei verschiedenen Bromsubstitutionsprodukten gelangten.

Ich gehe nun über zur Besprechung der verschiedenen, zur Charakterisierung des Pseudocubebins und zur Unterscheidung desselben vom Cubebin angestellten weiteren Versuche.

Einwirkung von schmelzendem Aetzkali.

Das in Anwendung gebrachte chemisch reine Aetzkali wurde zunächst in einer Silberschale geschmolzen, bis es völlig wasserfrei war, und nach dem Erkalten zerrieben. 30 g dieses Aetzkalis mischte ich innig mit 2 g Pseudocubebin und erhitzte das Gemenge über einer nicht zu grofsen Gasflamme vorsichtig bis zum Schmelzen. Es fand eine lebhafte Wasserstoffentwickelung statt, das Gemisch nahm vor dem Schmelzen eine orangerote Farbe an, welche beim Schmelzen wieder verschwand; die sich entwickelnden Dämpfe zeigten einen starken unverkennbaren Anisgeruch. Sobald die Wasserstoffentwickelung aufgehört hatte und die Masse ruhig flofs, wurde die Erhitzung unterbrochen und die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser gelöst. Abgesehen von äufserst geringen Mengen dunkler Flocken, löste sich dieselbe vollständig zu einer klaren farblosen Flüssigkeit. Beim Ansäuren mit Schwefelsäure entwickelten sich reichliche Mengen von Kohlensäure, irgend welche Abscheidung war nicht zu bemerken, sondern die Lösung blieb völlig klar und wasserhell. Mit Aether geschüttelt, konnten derselben keinerlei Zersetzungsprodukte entzogen werden, auch an Chloroform gab sie nichts ab. Das gleiche negative Resultat erhielt ich sowohl beim Ausschütteln der mit Kalilauge genau neutralisierten, als auch mit der Aetzkali im Ueberschufs enthaltenden Flüssigkeit. Schliefslich dampfte ich die ganze Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade ein und behandelte die Krystalle mit

[1]) Angeli und Mole, l. c.

absolutem Alkohol. Auch hierdurch konnte ich keine Zersetzungsprodukte gewinnen. Es scheint demnach, dafs Pseudocubebin mit schmelzendem Aetzkali nur gasförmige Zersetzungsprodukte liefert, und zwar Wasserstoff und Kohlensäure, neben einem nach Anis riechenden flüchtigen Körper.

Der Versuch wurde in gleicher Weise noch zweimal wiederholt, stets aber mit dem gleichen Resultate.

Cubebin liefert bei dem analogen Versuche Wasserstoff, Protocatechusäure und Essigsäure.

Oxydation mittels Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung.

2 g Pseudocubebin wurden in 100 g 2 prozentiger Kalilauge suspendiert, die Flüssigkeit bis fast zum Sieden erhitzt und eine Auflösung von 6 g Kaliumpermanganat in 200 g Wasser, unter stetem Umschütteln, in ganz kleinen Portionen zugesetzt. Die Oxydation war in ungefähr 4 Stunden beendigt. Die über dem sich leicht absetzenden Braunstein stehende wasserhelle Flüssigkeit, in welcher noch immer etwas unzersetzte Substanz suspendiert war, wurde abfiltriert, der Niederschlag mit heifsem Wasser bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion ausgewaschen, die Waschwässer mit dem Filtrate vereinigt und das Ganze auf dem Wasserbade bis auf etwa 50 ccm eingeengt. Mit Aether geschüttelt, nahm derselbe nichts auf. Die von dem Aether getrennte Flüssigkeit wurde nun angesäuert, wobei bedeutende Mengen Kohlensäure entwichen und abermals mit Aether behandelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine sehr geringe Menge eines Körpers, welcher nach wiederholtem Umkrystallisieren weifse, federartig angeordnete, zarte Kryställchen bildete. Beim gelinden Erwärmen zwischen zwei Uhrgläsern sublimierten dieselben; mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, lösten sie sich mit schwach gelber Farbe, letztere wurde beim Erwärmen dunkler. Diese Lösung, mit Wasser versetzt, liefs einen gelben amorphen Niederschlag fallen. Die Krystalle schmolzen bei 226° (Piperonylsäure bei 227—228°). Durch diese allgemeinen Eigenschaften, die mit denen der Piperonylsäure übereinstimmen (der etwas niedrigere Schmelzpunkt dürfte eine Folge nicht vollständig genügender Reinigung sein, welche bei der sehr geringen

Menge Substanz mit Schwierigkeiten verknüpft war) dürfte der gewonnene Körper als identisch mit dieser Säure nachgewiesen sein. Zur weiteren Charakterisierung wurde die Substanz zur Ueberführung in Nitropiperonylsäure mit konzentrierter Salpetersäure (1,18) unter gelindem Erwärmen behandelt, das Gemisch mit einem kleinen Ueberschufs von Kaliumdikarbonat versetzt, filtriert, das klare Filtrat bis auf ein geringes Volumen eingeengt, die beim Erkalten sich ausscheidenden Kryställchen in wenig heifsem Wasser gelöst und Salzsäure hinzugefügt. Nach dem Abkühlen schieden sich kleine gelbe Nadeln aus. Dieselben schmolzen bei 168° (reine Nitropiperonylsäure schmilzt bei 172°). so dafs die Entstehung von Piperonylsäure aus Pseudocubebin, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat als erwiesen zu betrachten ist.

Einwirkung von Brom.

1 g Pseudocubebin wurde in 5 g Chloroform gelöst und 2,7 g einer Brom-Chloroformlösung (1 + 2) hinzugefügt. Die Reaktion ging unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung vor sich, Farbenumschläge, wie sie bei gleicher Behandlung beim Cubebin beobachtet werden, traten nicht auf, sondern die Lösung behielt die gleichmäfsige Bromfarbe. Nach dem Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung war die Flüssigkeit noch deutlich braun gefärbt, es war also noch etwas überschüssiges Brom vorhanden. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibende rotbraune krystallinische Masse wurde in absolutem Alkohol gelöst. Dieselbe löste sich nur äufserst schwierig, nur durch anhaltendes Kochen am Rückflufskühler mit etwa der hundertfachen Menge Alkohol gelang es schliefslich, sie vollständig in Lösung zu bringen. Beim Erkalten derselben schieden sich feine, nadelförmige, gelbliche Krystalle aus, welche durch mehrfaches Umkrystallisieren in der angegebenen Weise, bis zum konstanten Schmelzpunkt, eine rein weifse Farbe annahmen. Sie stellten so kleine, seidenartig glänzende Nadeln vor, deren Schmelzpunkt bei 177° lag. Dieselben sind, wie erwähnt, in Alkohol nur sehr schwer löslich, etwas leichter werden sie von Aether, sehr leicht von Chloroform und Benzol, namentlich beim Erwärmen, gelöst.

Die nach der Methode von Carius ausgeführte Brombestimmung ergab für den Körper die dem Dibromsubstitutionsprodukte zukommende Formel: $C_{20} H_{18} Br_2 O_6$.

I. 0,1639 g Substanz gaben 0,1212 g Ag Br = 0,05157 g Br.
II. 0.1827 „ „ „ 0,1334 „ „ = 0,0566 „ „

In Prozenten:	Gefunden:	
berechnet für $C_{20}H_{18}Br_2O_6$	I.	II.
31,13 Proz.	31,46 Proz.	30,99 Proz.

Die Ausbeute an Dibrompseudocubebin in völlig gereinigtem Zustande betrug etwas über 50 Proz.

Einwirkung von N_2O_3.

Weidel[1]) erhielt durch Einwirkung von N_2O_3 auf Cubebin das Mononitrocubebin; um nun auch das Pseudocubebin den gleichen Operationsbedingungen unterwerfen zu können, wurde der Versuch in der von Weidel angegebenen Weise ausgeführt.

In eine Lösung von Pseudocubebin in Aether wurde etwa 10 Minuten lang ein mässiger Strom von N_2O_3 eingeleitet; die zunächst bläulich werdende Flüssigkeit nahm nach einigem Stehen eine gelbe Farbe an. Als sich nach mehreren Tagen nichts Krystallinisches abgeschieden hatte, wurde die Lösung durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von dem Ueberschuss an N_2O_3 befreit und der Aether bei mittlerer Temperatur verdunstet. In dem zurückbleibenden schmierigen Harze ließsen sich anfangs keine Krystalle erkennen, erst nach mehrtägigem Stehen hatten sich unter gleichzeitigem Festwerden des Harzes einige Krystalle abgeschieden. Eine auf die verschiedensten Weisen angestrebte Isolierung und Reinigung derselben führte zu keinem Resultate, es gelang mir nicht, die Krystalle von dem Harze zu befreien, so daſs ich es dahingestellt lassen muſs, ob dieselben aus unveränderter Substanz bestanden, oder ein nitriertes Produkt darstellten. Von mehr Erfolg gekrönt war die

Einwirkung konz. Salpetersäure.

Das fein zerriebene Pseudocubebin übergoſs ich in einer Porzellanschale mit etwa der zehnfachen Menge konz. Salpetersäure und lieſs letztere unter bisweiligem Umrühren zwölf Stunden einwirken, nach welcher Zeit mit Wasser verdünnt und filtriert wurde. In dem stark gelb gefärbten Filtrate konnte ich nur Spuren von Oxalsäure und Pikrinsäure nachweisen. Die auf dem Filter verbliebene gelbe krystallinische Masse behandelte ich mit warmem Alkohol,

[1]) Weidel, l. c.

dann mit Aether, wodurch nicht unwesentliche Mengen von Verunreinigungen entfernt wurden. Die völlige Reinigung war mit einigen Schwierigkeiten verbunden, wenigstens gelang dieselbe nicht durch einfaches, häufiges Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln. Dagegen gab mir folgendes Verfahren ein gutes Resultat:

Die Krystalle wurden durch anhaltendes Kochen am Rückflufskühler in wenig Chloroform gelöst, dann siedender Alkohol in kleinen Mengen nach und nach hinzugefügt, bis eben eine Ausscheidung begann, welche durch erneutes Kochen wieder zum Verschwinden gebracht wurde. Beim langsamen Abkühlen schied sich nun der neue Körper in feinen, nadelförmigen Krystallen aus und es gelang, ihn nach zweimaligem Wiederholen der beschriebenen Operation im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Er bildete so kleine, gelbe Nadeln, welche in Alkohol, Aether und Petroläther so gut wie unlöslich waren, in Chloroform, Benzol, Xylol, Eisessig und Essigäther lösten sie sich nur schwierig.

Der erhaltene Körper erwies sich nach den Analysen als Dinitropseudocubebin:

I. 0,2572 g Substanz lieferten bei 25° und 729 mm Barometerstand (red) 15,2 ccm feuchten Stickstoff = 0,01631 N.

II. 0,2865 g Substanz lieferten bei 25° und 729 mm Barometerstand (red) 16 ccm feuchten Stickstoff = 0,01706 N.

Oder in Prozenten:	Gefunden:	
berechnet für $C_{20}H_{18}(NO_2)_2O_6$	I.	II.
6,27 Proz.	6,34 Proz.	5,95 Proz.

Indem ich die nämlichen Nitrierungsbedingungen auf das Cubebin anwandte, gelang es mir, im Gegensatz zu Weidel[1]), der nur Oxalsäure und Pikrinsäure erhielt, in guter Ausbeute ein noch unbekanntes Nitrocubebin zu erhalten.

In der, nach der Einwirkung der konzentrierten Salpetersäure, mit Wasser verdünnten Flüssigkeit liefsen sich, der Farbe nach, zwei verschiedene Substanzen erkennen, eine leichte, hellgelb gefärbte, bei geringem Schütteln suspendiert bleibende und eine dunkler gelbe, welche sich sofort wieder zu Boden setzte. Sie konnten durch einfaches Dekantieren getrennt werden. Da die Bildung verschiedener Nitrokörper nicht ausgeschlossen war, so

[1]) Weidel, l. c.

wurden beide Substanzen gesondert gereinigt und untersucht. Sie erwiesen sich aber durch Schmelzpunkt- und Stickstoffbestimmung als vollkommen identisch. Die Entstehung dieser ungleichen Niederschläge ist wohl darauf zurückzuführen, dafs sich beim Uebergiefsen mit konzentrierter Salpetersäure ein Teil des Cubebins zunächst löst und nach der Nitrierung als leichter Niederschlag wieder ausgeschieden wird, während der schwerere durch Einwirkung der Säure auf das ungelöst gebliebene Cubebin entsteht.

Der gebildete neue Körper erwies sich als unlöslich in Wasser nur Spuren desselben wurden gelöst von Alkohol, Aether und Petroläther, besser, aber immer noch sehr schwer, löste er sich in Chloroform, Benzol und Xylol, es gelang die Herstellung einer vollständigen Lösung erst durch langes anhaltendes Kochen am Rückflufskühler. Verhältnismäfsig reichlich löste ihn Eisessig beim Erhitzen. Die durch einfaches Umkrystallisieren nur sehr schwierig zu erzielende Reinigung dieser Substanz gelang mir besser auf folgende zwei Weisen:

Der Körper wird durch Kochen in Eisessig gelöst, die Lösung mit so viel siedend heifsem Wasser versetzt, bis eine eben beginnende schwache Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich dann die Substanz in kleinen nadelförmigen Krystallen aus. Oder der Körper wird in siedendem Chloroform gelöst, wozu allerdings reichliche Mengen des letzteren erforderlich sind, sodann wird die Hälfte des Chloroforms auf dem Wasserbade entfernt, wodurch selbst beim Erkalten keine Ausscheidung stattfindet, der Rest mit einem gleichen Volum siedenden absoluten Alkohols versetzt und nun der gröfste Teil des übrig gebliebenen Chloroforms durch weiteres Erhitzen verjagt, wobei sich feine Kryställchen abscheiden. Da wie schon erwähnt, dieser Nitrokörper in Alkohol nur spurenweise löslich ist (im Gegensatz zu dem von Weidel durch Einwirkung von N_2O_3 auf Cubebin erhaltenen, welcher sich leicht in Alkohol löst) so scheidet sich derselbe fast quantitativ beim Abkühlen aus.

Durch mehrmalige Wiederholung einer der oben beschriebenen Operationen erhält man das Nitrocubebin leicht in reinem Zustande als kleine, nadelförmige gelbe Krystalle, welche bei 182,5° schmelzen.

Die Analyse ergab:

I. 0,2938 g Substanz lieferten bei 22° und 725 mm Barometerstand (red.) 17,6 ccm feuchten Stickstoff = 0,010775 N.

Oder in Prozenten:

Berechnet für $C_{20}H_{18}(NO_2)_2O_6$	Gefunden:
6,27 Proz.	6,45 Proz.

Es erwies sich also der durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure erhaltene Körper als Dinitrocubebin. Dasselbe ist von dem von Weidel durch Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Lösung des Cubebins dargestellten Nitrocubebin durchaus verschieden, obgleich dieses die gleiche Anzahl von Nitrogruppen enthält. Weidel giebt an, dafs der von ihm erhaltene Nitrokörper sich aus verdünntem Alkohol reinigen lasse, in Alkohol, Aether, Kalilauge und Ammoniak löslich sei und sich in Kalilauge mit purpurvioletter Farbe löse. Das von mir dargestellte Dinitrocubebin ist in verdünntem Alkohol unlöslich, in heifsem Alkohol und Aether kaum löslich und von Ammoniak und Kalilauge wird es höchstens spurenweise aufgenommen, letztere färbt sich dabei beim Kochen gelblichrot, welche Farbe bei längerem Stehen intensiver wird.

Behandlung mit Benzoylchlorid.

1 g Pseudocubebin wurde mit 2 g Benzoylchlorid in einem Reagensrohre mit Rückflufskühler sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Lösung eintrat. Nach dem Erkalten hatten sich Krystalle abgeschieden, dieselben wurden jedoch nach mehrfachem Umkrystallisieren als unveränderte Ausgangssubstanz erkannt. Trotzdem es also höchst unwahrscheinlich war, dafs eine Esterifizierung stattgefunden hatte, wurde die Mutterlauge dennoch untersucht, da nicht die ganze Menge der angewandten Substanz zurückgewonnen war. Auf Zusatz von Aether schied sich aus der Lösung eine weifse krystallinische Masse aus, welche ebenfalls aus unverändertem Pseudocubebin bestand. Die Flüssigkeit wurde dann mit Natriumcarbonatlösung bis zur völligen Zersetzung des Benzoylchlorids geschüttelt. In dem nach freiwilliger Verdunstung des Aethers hinterbleibenden Rückstande konnte neben geringen Mengen eines braunen, nicht krystallisierenden Harzes nur noch ein Rest der ursprünglichen Substanz nachgewiesen werden.

Das Pseudocubebin enthält also keine durch Benzoyl ersetzbaren Hxdroxylgruppen.

Einwirkung von Natriumalkoholat.

1 g metallisches Natrium in 40 g absolutem Alkohol gelöst, wurde mit $^1/_2$ g Pseudocubebin auf dem Wasserbade sechs Stunden am

Rückflufskühler erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbte. Nach dem Erkalten schieden sich lange weifse Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren als unverändertes Pseudocubebin durch Schmelzpunktbestimmung und Farbenreaktionen nachgewiesen wurden. Dasselbe wurde fast quantitativ zurückgewonnen, es hatte auch hier also keinerlei Einwirkung stattgefunden.

Einwirkung von Salzäure.

Bei vierstündigem Erhitzen der Substanz mit der zehnfachen Menge Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° verwandelte sich das Pseudocubebin in ein bräunliches, in der Kälte sprödes Harz, aus welchem durch kein Mittel Krystalle zu erhalten waren. Das gleiche Resultat erhielt ich beim Kochen von Pseudocubebin mit Salzsäure.

Beim Einwirken von Salzsäuregas auf die in Alkohol suspendierten Krystalle, bei guter Eiskühlung, zeigte sich zunächst gar keine Veränderung. Erst als der Alkohol nahezu mit dem Gase gesättigt war, fing die Substanz an, sich allmählich, aber vollständig aufzulösen. Sobald die Sättigung eine vollständige war, wurde die Operation unterbrochen. Die anfänglich absolut farblose Lösung wurde nach einigen Stunden schwach gelb, nach Verlauf von 12 Stunden war dieselbe rötlich gefärbt. In überschüssige Natronlauge gegossen, schieden sich weifsliche Flocken aus; dieselben wurden abfiltriert, mit destilliertem Wasser bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion gewaschen und zwischen Fliefspapier über Schwefelsäure getrocknet. Ich erhielt so ein feines, fast weifses Pulver, welches sich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Aceton, Essigaether, Aether und Eisessig löste, in Petroläther aber unlöslich war. Aus allen Lösungsmitteln schied es sich in amorphem Zustande aus. Da es mir nicht gelang, einen konstanten, sicheren Schmelzpunkt für das Produkt zu ermitteln, so verzichtete ich auf eine weitere Untersuchung desselben.

Einwirkung von Jod und Jodwasserstoffsäure.

Die fein zerriebene Substanz wurde mit einer Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung geschüttelt und so viel Alkohol hinzugefügt bis beim Erhitzen eine klare Lösung erfolgte. Nach kurzem Sieden liefs ich erkalten und behandelte die Flüssigkeit mit wässriger

schwefliger Säure, bis alles Jod entfärbt war, bei welcher Operation sich die unzerzetzte ursprüngliche Substanz quantitativ wieder ausschied.

Auch durch Behandeln einer Pseudocubebinlösung in Chloroform mit Jod konnte keinerlei Einwirkung nachgewiesen werden.

Beim Erwärmen von Pseudocubebin mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure und nachheriger Entfärbung des Jods mit Natriumcarbonatlösung, erhielt ich eine spröde, schwarzbraune Masse, welche allen Versuchen, sie zu reinigen und zur Krystallisation zu bringen, den hartnäckigsten Widerstand entgegensetzte und auf deren weitere Untersuchung deshalb nicht eingegangen wurde.

Andere zur Reduktion geeignete Mittel, wie Schwefelammonium, Zinkstaub und Eisessig, Zinn und Salzsäure u. a. m., die ich allerdings, in Anbetracht der mir noch zur Verfügung gebliebenen geringen Menge Substanz, nur in Reagensglasversuchen zur Anwendung bringen konnte, ergaben mir keine brauchbaren Resultate.

Kurze Zusammenstellung der hauptsächlichsten Ergebnisse vorstehender Arbeit.

Die Cubeben lassen sich nicht früher als in der arabischen Medizin des Mittelalters (Ibn Sina, 1006) nachweisen, wo sie den Namen „Kabábeh" aus dem dann „Cubebe" entstanden ist, führen. Die schon bei den Alten vorkommende, als Carpesium bezeichnete Droge ist nicht die Cubebe, sondern die Frucht einer oder mehrerer Xanthoxyleen und vielleicht identisch mit Fagara, einer Substitution des schwarzen Pfeffers.

Die Cubeben werden nicht etwa, wie behauptet wird, in Europa erst seit Anfang dieses Jahrhunderts in der Medizin gebraucht, sondern sie fanden auch früher vielfache arzneiliche Anwendung, wie aus einer grofsen Reihe von Belegen hervorgeht.

Im Jahre 1880 begann eine sich steigernde Nachfrage und stetige Preiserhöhung der Droge, im wesentlichen veranlafst durch starken Verbrauch seitens der Amerikaner, bei welchen Cubeben als antikatarrhalisches Mittel in Mode kamen und welche sie in Form von Cigaretten auch gegen asthmatische Beschwerden anwendeten. Veranlafst durch den ungewöhnlich starken Verbrauch, sowie durch die Unmöglichkeit, die abgehenden Vorräte durch neue Zuführen zu ersetzen, traten mit dem Jahre 1885 Verfälschungen und Substitutionen in ganz ungewöhnlichem Mafse auf; die Beschreibung

derselben bildet den wesentlichsten Teil des pharmakognostischen Teiles dieser Studie.

Die Verfälschungen und Substitutionen der Cubeben lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen:

I. Piperaceenfrüchte mit stielartigem Fortsatz des Pericarps.

II. Piperaceenfrüchte ohne stielartigen Fortsatz des Pericarps.

III. Früchte aus anderen Familien.

Während die Repräsentanten der beiden letzteren Gruppen sich leicht von Cubeben unterscheiden lassen, bieten die zur ersten Gruppe gehörenden Verfälschungen gröfsere Schwierigkeiten.

Auf Grund des anatomischen Baues der Fruchtschale, welche wesentliche und in die Augen springende Unterschiede aufweist, lassen sich folgende vier Unterabteilungen aufstellen:

1. Aeufsere und innere Steinzellenschicht vorhanden, aufserdem zerstreute Sklerose im Parenchym des Pericarps. (Fig. I.)
2. Aeufsere und innere Steinzellenschicht vorhanden, keine Sklerose im Parenchym des Pericarps. (Fig. II.)
3. Aeufsere Steinzellenschicht vorhanden, meist sehr schwach entwickelt, innere gänzlich fehlend. (Fig. III.)
4. Aeufsere und innere Steinzellenschicht fehlend. (Fig. IV.)

Die zweite Unterabteilung, zu welcher die offizinelle Cubebe gehört, umfafst eine Reihe von Früchten, welche hinsichtlich des anatomischen Baues sich so sehr gleichen, dafs der mikroskopische Befund allein nicht ausreichend ist, um Verfälschungen zu konstatieren, es ist deshalb in diesem Falle die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure heranzuziehen, mit welcher Säure echte Cubeben eine purpurviolette Färbung geben, während alle anderen, nicht als offizinelle Cubeben anzusprechende Früchte andere Farbenerscheinungen zeigen und zwar färben sie sich in den meisten Fällen gelbbraun.

Da die Anforderungen der Pharmakopöen nicht genügen, um Verfälschungen auszuschliefsen, so sind dieselben durch zwei Prüfungen zu erweitern und zwar ist neben der mikroskopischen Untersuchung die Prüfung mit konzentrierter Schwefelsäure zu verlangen.

Der Bau der echten Cubebe ist eingehend beschrieben und zwar aus dem Grunde, weil die bisherigen Angaben über denselben,

teils nicht korrekt, teils nicht erschöpfend sind. Es ist hervorzuheben:

1. Die äufsere Steinzellenschicht ist nicht als unmittelbar hypoepidermale Schicht zu betrachten, sondern dieselbe ist von der Epidermis durch eine aus ein bis drei Zelllagen gebildete, nicht farbstoffhaltige Schicht getrennt.
2. Die innere sklerotische Schicht bildet nicht die Grenze zwischen Pericarp und Samen, sondern es folgt auf dieselbe noch eine vielfach übersehene Schicht zusammengeprefster Zellen, welche wahrscheinlich, wie beim Pfeffer, aus zwei Zelllagen besteht.
3. Die im Perisperm sich findende Stärke besteht aus kleineren Einzelkörnern und aus hochzusammengesetzten Körnern, wie wir letztere beim Pfeffer finden. Neben Amylum kommen in den Zellen noch kleine runde Körner vor, welche protoplasmatischer Natur sein dürften.
4. Cubebin ist nicht nur im Perisperm vorhanden, sondern findet sich ebenfalls im Pericarp.

   Ebenso ist im schwarzen Pfeffer das Piperin nicht, wie noch in allerneuester Zeit behauptet worden ist, im Perisperm allein zu suchen, sondern dasselbe ist auch im Pericarp enthalten.

Das Cubebin ist der Hauptsache nach in den Früchten enthalten, in geringer Menge findet es sich auch in den Fruchtspindeln, während die übrigen Teile der Pflanze keinen Cubebingehalt erkennen lassen.

Aus dem chemischen Teil meiner Arbeit hebe ich hervor:

Piperaceenpflanzen, in welchen Cubebin, oder ein diesem verwandter Körper, wie Methysticin, Ottonin etc. vorkommt, enthalten keine alkaloidartige Substanz, und umgekehrt sind diejenigen, in welchen ein Alkaloid nachgewiesen werden konnte, stets frei von Cubebin, resp. einem ähnlichen Körper, so dafs die Annahme nicht unbegründet war, dafs sich diese Substanzen gegenseitig in den Pflanzen der Familie der Piperaceen vertreten.

Eine bemerkenswerte und interessante Ausnahme von dieser Regel macht das von mir untersuchte Piper Lowong Bl.,

welches neben dem Alkaloide **Piperin**, das mit Cubebin verwandte **Pseudocubebin** enthält.

Bei der nahen botanischen Verwandtschaft, welche Piper Lowong zu Piper Cubeba besitzt, beide gehören zu der Abteilung Eupiper, Sectio Cubeba, lag der Gedanke nahe, dafs Pseudocubebin und Cubebin identisch seien, welcher Gedanke noch gröfsere Wahrscheinlichkeit gewann, da sich herausstellte, dafs beiden Körpern die gleiche elementare Zusammensetzung zukommt und das beide bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Piperonylsäure liefern.

Trotzdem sind die beiden Körper nicht als identisch zu betrachten und zwar aus folgenden Gründen:

1. Cubebin besitzt in alkoholischer Lösung einen penetranten bitteren Geschmack, während die Lösung des Pseudocubebins durchaus geschmacklos ist.
2. Cubebin krystallisiert in feinen, kleinen, nadelförmigen Krystallen, Pseudocubebin unter den gleichen Bedingungen in bis 5 cm langen Nadeln.
3. Cubebin in Chloroform gelöst, lenkt die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach links ab, Pseudocubebin um annähernd ebensoviel nach rechts.
4. Der Schmelzpunkt des Cubebins liegt bei 125°, derjenige des Pseudocubebins bei 122°.
5. Cubebin giebt mit konz. Schwefelsäure eine prachtvoll purpurviolette Färbung, Pseudocubebin aber eine gelbbraune.
6. Durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali liefert Cubebin Protocatechusäure, Pseudocubebin bei gleichen Operationsbedingungen nicht.
7. Brom liefert mit Cubebin das unter Wasseraustritt entstehende Substitutionsprodukt von der Formel $(C_{10}H_7Br_3O_2)x$ resp. $(C_{10}H_8Br_2O_2)x$, Pseudocubebin liefert bei gleicher Behandlungsweise das Dibrompseudocubebin: $C_{20}H_{18}Br_2O_6$.
8. Cubebin und Pseudocubebin liefern bei Behandlung mit konz. Salpetersäure unter sich durchaus verschiedene Nitroprodukte.

9. Cubebin läſst sich durch Einwirkung von Benzoylchlorid esterifizieren, Pseudocubebin nicht.

Ueber die Konstitution des Pseudocubebins läſst sich ebenso wenig etwas genaues aussagen, wie über die des Cubebins. Die von Pomeranz für letzteres aufgestellte Formel kann nicht die richtige sein, da Cubebin als optisch aktiver Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom im Molekül enthalten muſs, dieses ist aber in der von genanntem Autor mitgeteilten Formel nicht enthalten.

Im Handel scheinen verschiedene, unter sich abweichende Cubebinsorten vorzukommen, wie aus folgendem hervorgehen dürfte:

1. Ein mir zur Verfügung stehendes Cubebin zeigte die molekulare Zusammensetzung $C_{20} H_{20} O_6$, ein anderes diejenige von $C_{40} H_{40} O_{12}$.
2. Während Weidel bei Einwirkung von konz. Salpetersäure auf ein von ihm untersuchtes Cubebin, Pikrinsäure und Oxalsäure erhielt, konnte ich das in meinem Besitz befindliche, mit Leichtigkeit durch konz. Salpetersäure in Nitrocubebin überführen.
3. Das von mir dargestellte Nitrocubebin ist in seinem ganzen Verhalten durchaus verschieden von dem Nitrocubebin, welches Weidel durch Einwirkung von $N_2 O_3$ erhielt, obgleich beide Körper die gleiche Anzahl von Nitrogruppen im Molekül enthalten.
4. Zwei von mir untersuchte Cubebinsorten erwiesen sich als verschieden von einander und zwar hinsichtlich des Schmelzpunktes, der Löslichkeitsverhältnisse und auch der Farbenreaktionen.
5. Vielleicht darf auch hierher gerechnet werden, daſs Angeli und Mole einerseits und Weidel andererseits bei Innehaltung gleicher Operationsbedingungen zu zwei unter sich verschiedenen Bromsubstitutionsprodukten gelangten.

Die Verschiedenheit der als Cubebin vorkommenden Handelssorten ist erklärlich, wenn man bedenkt, daſs falsche Cubeben in neuerer Zeit massenhaft als Surrogate der Cubeben auf den Markt gebracht sind und noch gebracht werden.

Das ätherische Oel von Piper Lowong besteht im wesentlichen aus zwei Hauptfraktionen, von welchen die eine optisch aktiv, die andere optisch inaktiv ist. Die höchstsiedenden Anteile enthalten ein blaues Oel.

Aus einer Fraktion konnte ein Körper isoliert werden von der Formel $C_{10} H_{20} O_2$, derselbe dürfte wahrscheinlich als Dihydrat ($C_{10} H_{16}$, $2 H_2 O$) eines Terpens, vielleicht des im Cubebenöle enthaltenen Dipentens, aufzufassen sein.

Erklärung der Zeichnungen.

Fig. I.

Querschnitt durch das Pericarp von Piper ribesioides.

ep = Epidermis.
a. st = Aeufsere Steinzellenschicht.
oe = Oelzellen.
ap = Aeufseres Parenchym.
skl = Sklereiden im Parenchym.
g = Gefäfsbündel.
h = Höhlungen.
ip = Inneres Parenchym.
i. st = Innere Steinzellenschicht.

Fig. II.

Querschnitt durch das Pericarp von Piper Cubeba.

ep = Epidermis.
a. st = Aeufsere Steinzellenschicht.
oe = Oelzellen.
ap = Aeufseres Parenchym.
g = Gefäfsbündel.
ip = Inneres Parenchym.
i. st = Innere Steinzellenschicht.

Fig. III.

Querschnitt durch das Pericarp und durch einen Teil des Perisperms von Piper mollissimum.. Das Mittelstück des Pericarps ist nicht gezeichnet, um eine unnötige Gröfse der Figur zu vermeiden.

ep = Epidermis.
a. st = Aeufsere Steinzellenschicht, schwach entwickelt.
oe = Oelzellen.
ap = Aeufseres Parenchym.
g = Gefäfsbündel.
ip = Inneres Parenchym.
p = Perisperm.

Fig. IV.

Querschnitt durch das Pericarp und durch einen Teil des Perisperms von Piper Lowong.

ep = Epidermis.
oe = Oelzellen.
ap = Aeufseres Parenchym.
g = Gefäfsbündel.
ip = Inneres Parenchym.
p = Perisperm.

Ueber eine forensische Strychnin-Untersuchung.

Von L. Lewin in Berlin.

(Eingegangen den 27. II. 1896.)

Im Bande 233 dieses Archivs findet sich ein Bericht des Herrn Med.-Assessors Mankiewicz in Posen über eine Strychnin-Untersuchung, den ich erst jetzt zu Gesicht bekomme, und der mich zu einer Antwort nöthigt.

Auf Veranlassung des gegnerischen Anwaltes in dem betreffenden Prozesse wurden mir die Akten und das gesammte bei dem Gericht asservierte, angeblich krystallinisches Strychnin enthaltende Material übersandt. In einer, gemeinsam mit Herrn Dr. Eschbaum, Vorsteher der Apotheke der Tierärztlichen Hochschule in Berlin, ausgeführten Untersuchung konnten wir nachweisen, daſs das besagte, in zwei Uhrgläsern enthaltene Material entgegen dem Gutachten weder krystallinisch noch Strychnin war, d. h. sich weder physiologisch durch den Geschmack, noch toxikologisch an Tieren noch chemisch als solches erweisen lieſs.

Nur diese beiden Präparate hatten jedoch für mich und zu jener Zeit für das Gericht eine Bedeutung. Ich bemerke ausdrücklich, daſs alle weiteren von anderer Seite angestellten Untersuchungen mit nicht gerichtlichem sondern in privatem Besitz des Herrn Dr. M. befindlich gewesenen reservierten Material angestellt wurden, und es wäre nicht überflüssig gewesen, wenn Herr Dr. M. dies ausdrücklich angegeben hätte, anstatt nur von „noch vorhandenen Uhrgläschen“ zu sprechen.

Ebenso wäre es zweckmäſsiger gewesen, wenn Herr Dr. M. diejenigen Präparate dem Gericht gleich anfangs übersandt hätte die er von vorn herein als gehaltreicher ansprach.

Halbwegs rein dargestelltes Strychnin hält sich mindestens zwei Jahre für die toxikologische und chemische Untersuchung nachweisbar. Ob in manchen Gerichten die Asservierungsräume die Präparate so beeinflussen können, daſs die Nachweisbarkeit leidet wie dies Herr Dr. M. mir gegenüber von dem betreffenden Amtsgericht als möglich annahm, darüber habe ich kein Urteil. In

keiner Weise hat jedoch die vorliegende Mitteilung des Herrn Dr. M. einschliefslich des Untersuchungs-Berichtes aus dem 2. chemischen Institut der hiesigen Universität zur Aufklärung dieser Affaire beigetragen.

Ueber den Nachweis der Digitalis-Glycoside und ihrer Spaltungsprodukte durch eisenhaltige Schwefelsäure.

Von H. Kiliani.

(Eingegangen den 11. III. 1896.)

Dafs einzelne Digitalis-Glycoside beim Auflösen in konz. Schwefelsäure und darauffolgendem Zusatze von Oxydationsmitteln wie Brom, Salpetersäure, Eisenchlorid gewisse Farbenreaktionen liefern, ist schon lange bekannt; solche Angaben finden sich z. B. auch in der oft citierten Abhandlung Schmiedeberg's. Alle einschlägigen älteren Vorschriften beschränken sich aber darauf, den Zusatz „eines Tropfens" verdünnten Eisenchlorids etc. zu empfehlen, was in diesem Falle nicht genügt, weil hier sowohl die Intensität als namentlich auch die Dauer der Farbenerscheinung in besonders hohem Grade abhängig ist von der Menge des angewandten Oxydationsmittels.

In einer Abhandlung über Digitalinum verum[1]) habe ich früher berichtet, dafs man bei diesem Glycoside und beim Digitaligenin eine sehr hübsche und auffallend beständige Farbenreaktion erhält, wenn jene Körper einfach in englischer Schwefelsäure ohne jeden weiteren Zusatz gelöst werden, wobei ich vermutete, dafs die Erscheinung auf den, fast nie fehlenden, geringen Gehalt der Säure an Stickstoffverbindungen zurückzuführen sein dürfte. Später machte ich aber die Beobachtung, dafs die verschiedenen englischen Säuren des Handels sich nicht gleichmäfsig zur Anstellung jener Versuche eignen. Als ich nun vor einigen Monaten zufällig in den Besitz einer Säure kam, welche ganz vorzüglich in dem gewünschten Sinne reagierte, veranlafste ich Herrn Assistent Dr. Munkert zu einer genaueren

---

[1]) Dieses Archiv 230, S. 254.

Untersuchung derselben. Hierbei wurde eine verschwindend geringe Menge von Säuren des Stickstoffs gefunden, wohl aber ein relativ beträchtlicher Gehalt an Eisensalz. Herr Dr. Munkert machte sodann verschiedene Mischungen von reiner konz. Schwefelsäure und schwefelsaurem Eisenoxyd und fand, dafs man ein tadelloses und absolut sicheres Reagens auf die verschiedenen Digitalisstoffe erhält, wenn man 100 ccm reiner konz. Schwefelsäure vermischt mit 1 ccm einer Ferrisulfatlösung, welche durch Auflösen von 5 g käuflichem Ferrum sulfuric. oxydat. pur.[1]) in 100 ccm Wasser gewonnen wurde.

Mittelst dieser Schwefelsäure, welche den Vorzug besitzt, dafs ihr Eisengehalt wenigstens annähernd ein bestimmter ist, lassen sich nun Digitalinum verum, Digitoxin und Digitonin sowie deren Spaltungsprodukte, wenn sie in annähernd reinem Zustande auch nur in kleinster Menge vorliegen, äufserst scharf erkennen und unterscheiden: Man übergiefst zu diesem Zwecke einige Stäubchen der zu prüfenden Substanz in einem Proberöhrchen mit 4—5 ccm obiger Säure und bringt die ursprünglich schon vorhandenen Körnchen oder die unter dem Einflusse der Säure gebildeten Klümpchen (letztere namentlich beim Digitonin) mit Hülfe eines feinen Glasstabes zu gleichmäfsiger Verteilung und Auflösung. Hiebei werden folgende Erscheinungen beobachtet:

Digitalinum verum färbt sich im ersten Momente intensiv goldgelb und löst sich dann mit roter Farbe. Diese geht jedoch rasch in ein prachtvolles und tagelang beständiges Rotviolett über. Wurde etwas zu viel Glycosid genommen, so bleibt die ganze Lösung rot; schüttelt man aber in diesem Falle, so zeigen jedenfalls die dünneren Schichten, welche hiedurch an der Oberfläche der Flüssigkeit entstehen, die schöne rotviolette Farbe, welche ziemlich identisch sein dürfte mit jener der Digitalisblüte.

Das Digitaligenin liefert die gleichen Farbenerscheinungen, nur mit gröfserer Intensität, d. h. die Reaktion läfst sich mit noch geringeren Mengen Substanz durchführen.

---

1) Unser Präparat enthielt 53,5 Proz. $Fe_2(SO_4)_3$, 24,9 Proz. H_2O und aufserdem freie Schwefelsäure.

Digitoxin wird beim Uebergiefsen mit dem Reagens sofort ganz dunkel, als ob vollständige Verkohlung einträte; dann entsteht eine klare, schmutzig braunrote Lösung.

Digitoxigenin zeigt jene Dunkelfärbung nicht mehr; die Säure wird hier langsam eigenartig rot und entwickelt dabei eine auffallend starke Fluorescenz.

Digitonin und Digitogenin endlich verursachen, wenn sie in ebenso geringer Quantität zur Anwendung gelangen, wie die vorher besprochenen Substanzen, nicht die geringste Färbung der Säure, und selbst mit der 3—4 fachen Menge Material erhält man höchstens einen ganz schwachen, gelblichen Farbenton.

Von den angeführten Reaktionen ist nun am wenigsten charakteristisch jene des Digitoxins, denn ein schmutziges Braunrot können auch andere Substanzen beim Zusammentreffen mit konz. Schwefelsäure hervorrufen. Glücklicherweise läfst sich jedoch diese Lücke leicht ausfüllen durch Kombination obiger Methode mit derjenigen von Keller[1]). Letzterer schreibt, man solle die Glycoside in Eisessig lösen, dazu „ein Tröpfchen" Eisenchlorid geben und dann reine konz. Schwefelsäure vorsichtig darunter schichten. Bei Gegenwart von Digitoxin bildet sich an der Grenzschichte eine dunkle Zone und über dieser, also im Eisessig, ein tiefblaues Band.

Diese Angabe Keller's ist ganz richtig, doch gelangt bei Einhaltung seiner Vorschrift die blaue Zone immer nur zu mäfsiger Entwicklung, so dafs sie manchmal nicht mit wünschenswerter Sicherheit und Schärfe erkannt werden kann. Vortrefflich gelingt aber die Reaktion, wenn man dazu obige eisenhaltige Schwefelsäure und eisenhaltigen Eisessig benützt, welch' letzterer in gleicher Weise wie jene bereitet wird, d. h. indem man 100 ccm Eisessig mit 1 ccm der besprochenen Ferrisulfatlösung vermischt.[2])

---

[1]) Ber. d. pharmac. Gesellschaft 1895, Heft 11. — Keller bringt in der Einleitung seiner Abhandlung eine Zusammenstellung der Resultate Schmiedeberg's, führt aber unter diesen — wohl nur in dem hier übel angebrachten Streben, möglichst kurz zu sein — auch wesentliche Ergebnisse meiner Arbeiten auf, was ich hiermit berichtigen möchte.

[2]) Der Eisessig wird hiebei trüb und scheidet innerhalb 12 bis 24 Stunden gelblichweifse Flocken ab. Die trübe Lösung ist für den Versuch ebenso gut brauchbar wie die geklärte.

Zur Ausführung der kombinierten Methode mufs man etwas mehr Substanz nehmen, als bei der einfachen; immerhin genügen auch hier einige zehntel Milligramm.

Löst man Digitoxin in 3—4 ccm des eisenhaltigen Eisessigs und schichtet darunter das gleiche Volumen eisenhaltiger Schwefelsäure, so entsteht sofort an der Grenze beider Flüssigkeiten eine tief dunkle Zone; nach etwa 2 Minuten zeigt sich über dieser ein blauer Streifen; derselbe verbreitert sich langsam und nach 30 Minuten ruhigen Stehens ist der ganze Eisessig tief indigoblau. Mehrere Stunden später findet sich diese Farbe in ein kräftiges Blaugrün umgewandelt. Die Schwefelsäure färbt sich dagegen so gut wie gar nicht.

Das Digitoxigenin liefert diese prächtige Reaktion nicht; letztere ist vielmehr ein Charakteristikum des aus dem Digitoxin gewinnbaren zuckerartigen Spaltungsproduktes, der Digitoxose, welche demnach wohl ebenfalls eine ringförmige Kohlenstoffkette enthalten dürfte. [1])

Digitalinum verum und Digitaligenin färben unter gleichen Bedingungen nur die Schwefelsäure und zwar in gleicher Weise, wie wenn man ohne Eisessig arbeitet.

Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, Digitalinum verum und Digitoxin neben einander zu erkennen; denn ein Gemenge beider Glycoside färbt die Schwefelsäure rotviolett und gleichzeitig den Eisessig indigoblau.

Digitonin und Digitogenin rufen auch hier keinerlei Färbung hervor.

Die aufserordentliche Schärfe, welche speziell der Digitoxinreaktion zukommt, veranlafste mich sodann, meine frühere Angabe [2]) zu kontrollieren, wonach die in üblicher Weise dargestellten Samenglycoside kein Digitoxin enthalten sollen. Thatsächlich ergab die Untersuchung des Digitalinum pur. pulv. germanic. mit eisenhaltigem Eisessig ein völlig negatives Resultat. Wenn Digitoxin in diesem Material vorhanden wäre, so müfste es sich bei der Darstellung des Digitalinum verum (nach meiner Methode) mit diesem abscheiden

[1]) In wässriger Lösung giebt die Digitoxose mit Eisenchlorid keine Spur einer Färbung.

[2]) Dieses Archiv 233, Heft 4.

oder in dessen Mutterlaugen stecken. Die Trockenrückstände der letzteren ergaben mir keinerlei Digitoxin-Reaktion; ein zufällig vorhandenes Präparat von rohem Digitalinum verum lieferte eine ganz schwache, zweifelhafte Andeutung von Blau im Eisessig. Wenn die in üblicher Weise erzeugten Samenglycoside also überhaupt Digitoxin enthalten, so kann es sich höchstens um Spuren handeln.

Dagegen verhält sich ein aus den Blättern gewinnbares Glycosid gegen eisenhaltige Schwefelsäure genau wie das Digitalinum verum. Vorläufig sprechen aber einige andere, gewichtige Gründe gegen die Identität der beiden Substanzen. Definitive Aufklärung über diesen Punkt sowie über die Glycoside der Blätter im allgemeinen hoffe ich in kurzer Zeit liefern zu können.

Als feststehende Thatsache kann ich heute schon mitteilen, dafs es nur ein Digitoxin giebt. Schmiedeberg's und Merck's Präparat haben sich bei genauerer Untersuchung als identisch mit meinem β-Digitoxin erwiesen, so dafs in Zukunft die Präfixa α und β zu beseitigen sind.

Schliefslich sei noch darauf hingewiesen, dafs die Anwendung der nach obiger Vorschrift bereiteten Schwefelsäure mit wenigstens annähernd bestimmtem Eisengehalte vielleicht noch in manchen anderen Fällen, wo man bisher nur „einen Tropfen Eisenchlorid" d. h. eine unbestimmte Gröfse anwandte, vorteilhaft sein dürfte.

Herrn Dr. Munkert danke ich bestens für seine Mithilfe bei dieser Arbeit.

Mitteilungen aus dem chem.-pharm. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Von H. Beckurts

(Eingegangen den 10. III. 1896.)

I. Zur Kenntnis des in Secale cornutum enthaltenen fetten Oels.

Von Dr. J. Alfred Mjöen.

Ueber das fette Oel von Secale cornutum haben Herrmann[1]), Gauser[2]) und Ludwig[3]) einige Mitteilungen gemacht, eingehende Untersuchungen liegen nicht vor. Nach Flückiger lassen sich dem Mutterkorn durch Pressen bis 13 Proz., durch Aether bis 30 Proz. fettes Oel entziehen, nach Beckurts[4]) schwankt der Gehalt an fettem Oel im Mutterkorn zwischen 17 und 30 Proz. Das von dem grobgepulverten Mutterkorn durch Perkolation mittels Petroleumäther und Entfernen des letzteren in der Wärme erhaltene Oel war sehr dickflüssig und von dunkelbrauner Farbe, es besafs bei 15° das spezifische Gewicht 0,9254. Beim Abkühlen wird das Oel dickflüssiger, schon bei + 3° scheiden sich Glyceride ab, aber selbst beim Abkühlen auf — 5° wird das Oel nicht so dickflüssig, dafs man ein mit demselben gefülltes Reagensglas an dem darin steckenden Thermometer heben kann.

Das spezifische Gewicht wurde mit dem Pyknometer bestimmt und gab bei 15° C.

1. 0,9256 }
2. 0,9252 } im Mittel 0,9254.

Zur Bestimmung der Säurezahl (Milligramme Kalihydrat, welche die in 1 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren zur Neutralisation brauchen) wurden 10,7385 g Fett mit säurefreiem Alkohol übergossen und mit $^1/_2$ Norm.-Kalilauge titriert. Verbraucht wurden 1,9 ccm.

Säurezahl = 4,95.

Verseifungszahl (Milligramme Kalihydrat, welche 1 g Oel zur Verseifung braucht). 3,06 g Oel brauchten zur Verseifung 0,5460 g KOH.

---

1) Jahresb. d. Pharmacie 1869.
2) Ibidem 1871, 13.
3) Ibidem 1869, 25.
4) Zeitschr. d. Oesterr. Apoth.-Vereins 1896, No. 1.

Verseifungszahl = 178,4.

Jodzahl (Anzahl Gramme Jod, welche von 100 g Fett aufgenommen werden). a) 0,36 g Oel nahmen 0,25527 g Jod auf; b) 0,46 g Oel nahmen 0,32766 g Jod auf.

	I.	II.	Mittelzahl
Jodzahl =	70,92	71,23	71,08

Hehner's Zahl (in Wasser unlösliche Fettsäuren in 100 Teilen Fett). a) 4,202 g Oel gaben 4,043 g unlöslicher Fettsäuren, b) 3,429 g gaben 3,306 g unlöslicher Fettsäuren.

	I.	II.	Mittelzahl
Hehner's Zahl =	96,21	96,41	96,3

Reichert-Meifsl'sche Zahl (ccm $^1/_{10}$ Normal-Alkali welche die aus 5 g Fett abdestillierten flüchtigen Säuren zur Neutralisation gebrauchen) 5,02 g Fett entsprachen 4 Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Alkali.

Reichert-Meifsl'sche Zahl = 0,20.

Acetylzahl des Fettes (Differenz zwischen Verseifungszahl des acetylierten und des unveränderten Fettes, ausgedrückt in mg Kalihydrat):

a) 3,478 g des acetylierten Oeles brauchten zur Verseifung 0,8344 g KOH.

b) 3,927 g des acetylierten Oeles brauchten zur Verseifung 0,952 g KOH.

	I.	II.	Mittelzahl
Acetylverseifungszahl	240,2	242,4	241,3
Verseifungszahl des unveränderten Oels			178,4
Acetylzahl des Oeles =			62,9

Freie Fettsäuren.

Der Schmelzpunkt der freien Fettsäuren wurde bestimmt, nachdem die mit den Säuren beschickten Kappillaren 3 Tage liegen geblieben waren. Der Schmelzpunkt lag zwischen 39,5 und 42°

Verseifungszahl und mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren (erstere Zahl giebt die Anzahl der mg Kalihydrat an, welche 1 g der Fettsäuren neutralisieren):

Verseifungszahl der Fettsäuren = 182,45.

Hieraus berechnet sich das

Mittlere Molekulargewicht = 306,8.

Jodzahl der Fettsäuren (giebt an, wie viel Teile Jod 100 Teile der Säuren zu binden vermögen):

a) 0,248 g der Säuren nahmen 0,1867 g Jod auf.

b) 0,273 g „ „ „ 0,2044 g „ „

	I.	II.	Mittelzahl
Jodzahl =	75,27	74,9	75,09

Acetylzahl der Säuren (Differenz zwischen dem Verbrauche an Kalihydrat, wenn die acetylierten Säuren erst kalt titriert, dann verseift werden):

3,628 g acetylierter Säuren brauchten zur Neutralisation 0,6272 g KOH.

Acetylsäurezahl = 172,10.

3,500 g acetylierter Fettsäuren brauchten zur Verseifung 0,8596 g KOH.

3,490 g acetylierter Fettsäuren brauchten zur Verseifung 0,868 g KOH.

	I.	II.	Mittelzahl
Acetylverseifungszahl der Fettsäuren	245,6	248,7	247,2

Zieht man hiervon die Acetylsäurezahl = 172,1 ab, so erhält man die

Acetylzahl der Fettsäuren = 75,1.

Um die Zusammensetzung des Mutterkornöls weiter zu bestimmen, wurden noch die folgenden Untersuchungen angestellt.

100 g Oel wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach Verjagung des Alkohols wurde die gebildete Seife in Wasser gelöst und durch Zusatz von Schwefelsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden mit Wasser wiederholt ausgekocht, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. In dem Filtrat wurde zunächst in bekannter Weise Glycerin nachgewiesen und die Anwesenheit von Cholesterin dargethan. Zum Nachweis des Cholesterins wurde das Filtrat mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, der Rückstand der ätherischen Lösung gab mit Chloroform und Schwefelsäure die für Cholesterin charakteristische Reaktion. Die Menge des Cholesterins betrug 0,369 Proz. Nachdem an einer Probe der abgeschiedenen Fettsäuren sich gezeigt hatte, daſs diese sich leicht und schnell in Alkohol lösten, wurde der Versuch durch Krystallisation aus Alkohol höher schmelzende Fettsäuren, wie z. B. Arachinsäure zu gewinnen, garnicht gemacht, sondern es wurden die Fettsäuren sofort mit alkoholischer Kalilösung verseift und nach dem Verjagen des Alkohols mittels einer konzentrierten Lösung von Bleiacetat in die Bleisalze verwandelt. Das so gewonnene Bleipflaster wurde mehrfach mit Wasser durchgearbeitet und zwischen den Händen malaxiert. Darauf wurde dasselbe im Dampfbade vollständig getrocknet und in einer Flasche unter wiederholtem Umschütteln mit Aether maceriert. Durch Abgieſsen der ätherischen

Lösung und Auswaschen des Rückstandes wurde das Bleisalz in einen ätherlöslichen und ätherunlöslichen Teil zerlegt.

Der im Aether unlösliche Teil wurde getrocknet und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Die so erhaltene feste Fettsäure schmolz bei 55—56° und wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt, bis die ganze Menge der erhaltenen Fettsäure bei 61,5—62° schmolz. Dieselbe bestand somit aus Palmitinsäure.

0,1937 g des aus der Säure erhaltenen Baryumsalzes gaben 0,0717 $Ba SO^4$ = 21,2 Proz. Ba.

Palmitinsaures Baryum verlangt 21,17 Proz. Ba.

Der in Aether lösliche Teil wurde in folgender Weise verarbeitet. Die filtrierte ätherische Lösung ward durch längeres Stehen in der Kälte von dem sich noch ausscheidenden fettsauren Bleisalz befreit und darauf mit Salzsäure zusammengeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nach Prüfung durch Schwefelammonium von dem abgeschiedenen Chlorblei abfiltriert, der Aether verdunstet, die zurückgebliebene Säure mit reinem Wasser gewaschen und darauf zunächst im Dampfbade, dann über Schwefelsäure getrocknet. Die Menge der so erhaltenen flüssigen Säure betrug 31,5 g. Von den dickflüssigen, gelblich gefärbten Fettsäuren wurde nochmals die Jodzahl und die Acetylzahl bestimmt. Die Jodzahl wurde zu 82,5 gefunden.

Die Acetylverseifungszahl wurde im Mittel zu	251,6
Die Acetylsäurezahl zu	169,75
ermittelt, woraus sich die Acetylzahl zu	81,85

berechnet.

Da die große Differenz zwischen Acetylsäurezahl und Acetylverseifungszahl die Annahme der Anwesenheit von Oxysäuren wahrscheinlich macht, so wurden nunmehr Versuche angestellt, das vorliegende Säuregemisch zu trennen.

Zunächst wurden die durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säuren mit Chlorcalcium und Chlorbaryum dargestellten Calciumsalze und Baryumsalze einer Analyse unterworfen.

Calciumsalz.

I. 0,6175 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,131 $Ca SO_4$ = 0,06175 entsprechend 6,23 Proz. Ca.

II. 0,247 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,052 $CaSO_4$ = 0,0153 entsprechend 6,2 Proz. Ca.
Oelsaures Calcium verlangt 6,64 Proz. Ca.

Baryumsalz.

I. 0,426 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,129 $BaSO_4$ = 0,076 entsprechend 18,0 Proz. Ba.

II. 0,8022 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0,2512 g $BaSO_4$ = 0,1477 entsprechend 18,4 Proz. Ba.
Oelsaures Baryum verlangt 19,6 Proz. Ba.

Diese Analysen bestätigen zunächst die Richtigkeit der Annahme, daſs die isolierte Säure nicht nur aus Oelsäure besteht, sondern mit einer anderen Säure von höherem Molekulargewicht (Oxyfettsäure) gemengt ist. Es wurde darauf der Versuch gemacht, durch fraktionierte Fällung der Calcium- bezw. Baryumsalze die vorhandene Oxyfettsäure von der Oelsäure zu trennen. Die Lösung der Kaliumsalze wurde zu diesem Zwecke fraktioniert mittels einer Chlorcalciumlösung gefällt. Die ersten Fällungen lieſsen sich aus der schäumenden Flüssigkeit nur schwer abfiltrieren, da nur dann, wenn Chlorcalcium im Ueberschuſs zu der Lösung der Kaliumsalze der Fettsäuren gefügt wird, die Fällung des Calciumsalzes sich leicht und klar abfiltrieren läſst. Eine Abtrennung und Auswaschen der einzelnen Fraktionen war deshalb nur dadurch möglich, daſs die Ausfällung und das Auswaschen durch Dekantation in schmalen hohen Cylindern ausgeführt wurde.

Bei der Analyse ergab

das Calciumsalz	der	1.	Fällung	5,5	Proz.	Ca.
„	„	2.	„	6,18	„	„
„	„	3.	„	6,2	„	„
„	„	4.	„	6,43	„	„
„	„	5.	„	5,6	„	„

Ganz analog verlief die Ausfällung mittels Chlorbaryum, so daſs es nicht gelang, eine Fraktion zu isolieren, deren Zusammensetzung genau derjenigen des ölsauren Salzes entsprach. Und zu gleich wenig günstigen Ergebnissen führten auch die mit anderen Salzen ausgeführten Versuche, sodaſs die Frage, welcher Art die in dem Mutterkornöl enthaltenen Oxyfettsäuren sind, einer späteren Untersuchung noch vorbehalten bleiben muſs, welche ich zur Zeit infolge Abganges von der Braunschweiger Hochschule nicht ausführen kann.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchungen sind somit kurz folgende:

Oel aus Mutterkorn.

Spezifisches Gewicht	0,9254
Säurezahl	4,95
Verseitungszahl	178,4
Reichert-Meissl'sche Zahl	0,20
Jodzahl	71,08
Hehner'sche Zahl	96,31
Esterzahl	173,45
Acetylverseifungszahl	241,3
Acetylzahl des Fettes	62,9

Fettsäuren des Mutterkornöls.

Schmelzpunkt	39,5—42°
Jodzahl	75,09
Acetylsäurezahl	172,10
Acetylverseifungszahl	247,20
Acetylzahl	75,1
Verseifungszahl	182,43
Mittleres Molekulargewicht	306,8

Fettsäuren des aetherlöslichen Bleisalzes.

Acetylsäurezahl	169,75
Acetylverseifungszahl	251,60
Acetylzahl	81,85
Jodzahl	82,5.

Neben geringen Mengen Cholesterin wurden gefunden: Glyceride der Palmitinsäure, Oelsäure und einer noch nicht isolierten Oxyfettsäure.

II. Ueber das fette Oel aus den Samen von Strophantus hispidus.

Von Dr. J. Alfred Mjöen.

Das tief grün gefärbte fette Oel der Samen von Strophantus hispidus verdankt Prof. Beckurts der Güte des Herrn Thomas Christy in London. Bei der Untersuchung desselben wurden die folgenden, von früheren Untersuchungen zum Teil abweichenden Ergebnisse erhalten.

Das spezifische Gewicht, mittels des Pyknometers bestimmt, wurde bei 15° zu 0,9285 gefunden.

Zur Bestimmung der Säurezahl wurden 11,83 g Oel mit säurefreiem Alkohol übergossen und mit $^1/_2$ Norm.-Kalilauge titriert. Es wurden verbraucht 16,1 ccm

Säurezahl = 38,1.

Verseifungszahl (mg Kalihydrat, welche 1 g Oel zur Verseifung braucht)

1. 1,890 g Oel brauchten 0,3556 g KOH
2. 1,700 „ „ „ 0,3192 „ „

	I.	II.	Mittelzahl
Verseifungszahl =	188,1	187,7	187,9

Hübl'sche Jodzahl (diejenige Menge Jod, welche 100 g Oel binden)

1. 0,31 g Oel nahmen 0,2247 g Jod auf.
2. 0,494 „ „ „ 0,3632 „ „ „

	I.	II.	Mittelzahl
Jodzahl =	72,51	73,52	73,02.

Hehner's Zahl (in Wasser unlösliche Fettsäuren in 100 g Fett) = 95,3.

Reichert-Meissl'sche Zahl ($^1/_{10}$ Norm.-Alkali, welche die aus 5 g Oel abdestillierten flüchtigen Fettsäuren zur Neutralisation brauchen) = 0,5.

Acetylzahl (Differenz zwischen Verseifungszahl des acetylierten und des unveränderten Fettes, ausgedrückt in mg KOH) = 0.

Der Schmelzpunkt der freien Fettsäuren lag bei 28—30°.

Um die Zusammensetzung des Oels festzustellen, wurden die folgenden Untersuchungen ausgeführt.

200 g des Oels wurden mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat (80 : 350) verseift. Nach Verjagen des Alkohols wurde die gebildete Seife (390 g), eine braune zähe Masse von eigenartigem narkotischen Geruche, in etwa 2 kg Wasser gelöst. Zum Nachweis vorhandener flüchtiger Fettsäuren wurden 200 g dieser Seifenlösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt und 150 ccm abdestilliert. Zur Neutralisation der in diesem Destillate enthaltenen freien Säuren wurden 3,6 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Alkali verbraucht. Die neutralisierte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Arsentrioxyd erhitzt. Das Auftreten von Kakodylgeruch bewies die Gegenwart von Essigsäure, während durch die

Reduktion von Silbernitratlösung und von Quecksilberchloridlösung die Anwesenheit von Ameisensäure erkannt wurde.

Der Rest der Seifenlösung wurde mit überschüssiger Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, gesammelt und getrocknet.

In dem wässrigen Filtrate konnte nach Neutralisation mit Natriumcarbonat und Ausziehen mit absolutem Alkohol Glycerin nachgewiesen werden.

Die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden in heissem absoluten Alkohol gelöst, und die Lösung zur Krystallisation längere Zeit an einen kühlen Ort gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und abermals aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen glänzenden Blättchen lag bei 62°, wodurch ebenso wie durch die Analyse die Säure als Palmitinsäure erkannt wurde.

Die Elementaranalyse ergab:

12,64 Proz. H
74,96 „ C,

während die Formel der Palmitinsäure $C_{16} H_{32} O_2$ verlangt:

12,5 Proz. H
75 „ C.

Ein Teil der Palmitinsäure wurde in das Natriumsalz verwandelt und aus der Lösung desselben mit Silbernitrat das Silbersalz gefällt.

0, 187 g despalmitinsauren Silbers lieferten 0,055 g = 29,4 Proz. Ag.

Die Formel $C_{16} H_{31} AgO_2$ verlangt 29,72 Proz. Ag.

Der Rest der Palmitinsäure wurde durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Chlorbaryum, Sammeln und Auswaschen des Niederschlages in das Baryumsalz verwandelt.

0,3570 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1290 g $Ba SO_4$ = 23,72 BaO.

Die Formel $(C_{16} H_{31} O_2)_2 Ba$ verlangt 23,64 Proz.

Die Mutterlauge der Palmitinsäure, aus welcher krystallinische Anteile nicht mehr gewonnnen werden konnten, wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, und aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Fällen mit Bleiacetatlösung das Bleisalz in üblicher Weise dargestellt. Nach dem Auswaschen des Bleipflasters mit heißem Wasser und Malaxieren desselben mit der Hand wurde dasselbe ge-

trocknet und mit Aether in einer verschlossenen Flasche unter öfteren Umschütteln maceriert.

Der in Aether unlöslich bleibende Anteil des Bleipflasters bestand, wie durch Zerlegen mit wässeriger Salzsäure und Umkrystallisieren der erhaltenen Säure aus Alkohol erkannt wurde, aus palmitinsaurem Blei Die ätherische Lösung wurde durch längeres Verweilen in der Kälte von noch gelösten kleinen Anteilen des palmitinsauren Bleies befreit und darauf mit verdünnter Salzsäure zusammengeschüttelt. Nach Prüfung der ätherischen Lösung auf Blei mit Schwefelammonium wurde von dem abgeschiedenen Chlorblei filtriert, von der ätherischen Lösung der Aether verdunstet, die zurückgebliebene Säure mit heifsem Wasser gewaschen und darauf zunächst im Dampfbade, dann über Schwefelsäure getrocknet. Von der zurückbleibenden gelblich braunen, öligen Säure wurde das Natriumsalz dargestellt und aus der Lösung desselben das Silbersalz gefällt.

0,34 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei der Verbrennung 0,0836 Ag = 24,6 Proz. Ag.

Die Formel des ölsauren Silbers verlangt 25,1 Proz.

Somit besteht das Strophantusöl im wesentlichen aus den Glyceriden der Oelsäure und Palmitinsäure.

III. Zur Kenntnis des fetten Oels aus dem Samen von Hyoscyamus niger.

Von Dr. J. Alfred Mjöen.

Brandis[1]) beschreibt das fette Oel der Samen von Hyoscyamus niger als farbloses, ziemlich dünnflüssiges, geruchloses und milde schmeckendes fettes Oel von 0,913 spez. Gew., welches sich noch nicht ganz in 60 Teilen kaltem, absoluten Weingeist, reichlich in Aether löst. Derselbe läfst es unentschieden, ob es ein trocknendes Oel ist, wie Kirchhoff behauptet hatte. H. Schwanert[2]) berichtet über die Untersuchung eines von dem verstorbenen Apotheker Dr. Marson in Wolgast dargestellten Oels, welches zu den nichttrocknenden gehört, das spec. Gew. 0,9291 bei 15° besitzt und bei gewöhnlicher Temperatur in 48,6 Teilen 94 prozentigen, in 17 Teilen

1) Diese Zeitschr. 1886, 224, 831.
2) Ebenda 1894, 232, 130.

absoluten Alkohol löslich ist. Gelegentliche Untersuchungen eines von den Herren Dr. Weppen und Lüders in Blankenburg a./H. als Nebenprodukt bei der Extraktdarstellung gewonnenen Oels, von welchem Herrn Prof. Bekurts ein gröfseres Quantum freundlichst überlassen wurde, zeigten, dafs dieses Oel an der Luft ebenso rasch wie Leinöl eintrocknete. Das gleiche Verhalten zeigte ein von Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Schmidt in Marburg aus Hyoscyamussamen gewonnenes Oel, welches mir freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Aus diesem Grunde sollen die bei der Untersuchung des Oels von mir erhaltenen Resultate an dieser Stelle kurz mitgeteilt werden.

Die eben genannten beiden Oele verschiedener Provenienz waren von gelber Farbe, ziemlich dickflüssig, zeigten schwache Fluorescenz und schwach saure Reaktion. In dem nachstehend aufgeführten Verhalten stimmten sie unter sich überein.

Das Oel war in Aether und Chloroform leicht löslich; bei gewöhnlicher Temperatur löste sich 1 Teil Oel in 56 Teilen absoluten Alkohol und in 200 Teilen 90 prozentigen Alkohol, während das von Schwanert untersuchte Oel bei gewöhnlicher Temperatur 17 Teile absoluten und 48,6 Teile 94 prozentigen Alkohol bedurfte.

Das spezifische Gewicht, mit dem Pyknometer bestimmt, wurde zu 0,939 bei 15° gefunden (Schwanert fand 0,929).

Zur Bestimmung der Säurezahl wurden 10,932 g Oel mit säurefreiem Alkohol übergossen und mit $^1/_2$ Norm.-Kalilauge titriert. Verbraucht wurden 3,0 ccm.

Säurezahl = 7,9.

Verseifungszahl:

a) 2,688 g Oel brauchten zur Verseifung 0,4592 g KOH
b) 3,124 g „ „ „ „ 0,5311 g KOH.

	I	II
Verseifungszahl =	170,8	170.

Bei der Elaidinprobe blieb das Oel flüssig.

Die Hehner'sche Zahl wurde zu 94,7 gefunden.

Die Reichert'-Meifsl'sche Zahl betrug 0,99.

Die Jodzahl wurde zu 138 ermittelt (bei 18 stündiger Einwirkung der Jodlösung).

Die Acetylzahl des Oels wurde = 0 gefunden, mithin waren weder Oxyfettsäuren noch Diglyceride zugegen.

Beim Abkühlen wird das Oel allmählig dickflüssiger und scheidet bei + 1,5° C. Glyceride ab. Bei —1° wird es so dick, dafs man

Oel samt Proberohr mit dem darin steckenden Thermometer haben kann.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung des Oels sind die folgenden Untersuchungen angestellt.

Das Oel wurde in solcher Menge mit Aetzkali verseift, daſs etwa 380 g Seife entstanden. Diese Seife wurde in destilliertem Wasser gelöst, das Gewicht der Lösung betrug 2710 g.

300 g dieser Lösung wurden mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, und darauf 150 ccm abdestilliert. Das Destillat wurde mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge neutralisiert, wozu 16,3 ccm erforderlich waren. Darauf wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und auf Essigsäure mit negativem, auf Ameisensäure mit positivem Erfolge geprüft, da aus Silbernitratlösung metallisches Silber, aus Sublimatlösung Quecksilberchlorür abgeschieden wurde.

Der Rest der Seifenlösung wurde nun ebenfalls mit überschüssiger Schwefelsäure zerlegt, die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden abfiltriert, mit heiſsem Wasser wiederholt ausgewaschen und getrocknet. In dem Filtrate wurde durch die bekannten Reaktionen Glycerin nachgewiesen; die Fettsäuren wurden in absolutem Alkohol gelöst, jedoch lieſsen sich hierdurch feste Fettsäuren bei Zimmertemperatur nicht abscheiden. Deshalb wurden die Fettsäuren mit alkoholischer Kalilösung verseift, die gebildete Seife wurde in Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Bleiacetat zerlegt. Das sich ausscheidende fettsaure Bleisalz wurde mit heiſsem Wasser ausgewaschen und im Dampfbade getrocknet. Das trockene Bleipflaster wurde in einer verschlieſsbaren Flasche mit Aether übergossen und unter wiederholtem Umschütteln mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Der in Aether lösliche Teil des Bleisalzes wurde durch Schütteln mit wässeriger Salzsäure zerlegt, wobei neben Chlorblei nach dem Verdunsten des Aethers eine gelbbräunlich gefärbte ölige Säure erhalten wurde, deren specifisches Gewicht 0,944 bei 15° war, während reine Oelsäure bei derselben Temperatur das spez. Gewicht 0,898 besitzt. Bei der Elaidinprobe blieb das Oel bekanntlich flüssig, auch trocknete es an der Luft, ebenso wie Leinöl, zu einer harten Masse ein. Deshalb und nach der Zusammensetzung der Natrium-,

Silber- und Baryumsalse mufs angenommen werden, dafs die hier erhaltene flüssige Säure ein Gemisch von Oelsäure mit einer ungesättigten Säure ist, über welche baldigst weitere Mitteilungen gemacht werden sollen.

Der in Aether unlösliche Teil des Bleisalzes wurde ebenfalls durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Aether zerlegt. Die ätherische Lösung hinterliefs eine weifse feste Säure, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 61—62° lag; mithin lag Palmitinsäure vor, welche bei 62° schmilzt.

Untersuchungen über die Sekrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

18. Ueber das Sandaracharz.

Von A. Balzer.

(Eingegangen am 21. XII. 1895.)

Einleitung.

Es mufs zunächst hervorgehoben werden, dafs das Sandaracharz von einer Reihe Koniferen geliefert wird, von denen nur Callitris quadrivalvis oder Callitris articulata Vent. im nordwestlichen Afrika das im Handel befindliche Harz produzieren, während das australische Produkt von einer gröfseren Anzahl Koniferen gesammelt wird, worüber J. H. Maiden[1]) berichtet.

Nach diesem Autor ist das australische Callitrisharz seit 1851 in Europa bekannt und giebt es ca. 12 verschiedene Varietäten der sogenannten Sandaraccypressen. Vier davon: Callitris Roei, C. Drummondi, C. Actinostrobus und C. acuminata sind auf Westaustralien beschränkt; eine: Callitris oblonga, findet sich nur in Tasmanien. In Neu-Südwales finden sich sieben Arten, die man mit dem Gesamtnamen Cypress Pines umfafst und die alle vorzüglichen Sandarac liefern. Doch sind für die Produktion Callitris verucсosa und C. calcarata die wichtigsten und sie kommen auch dem afrikanischen am nächsten. Diese beiden letzteren Sorten Australharz lösen sich bis auf einen Rückstand von 1,3 Proz. in Alkohol zu einer hellgelben Flüssigkeit, aus welcher Petroläther 22 Proz. eines vollkommen farblosen, durchsichtigen Harzes auszieht.

---

[1]) J. H. Maiden. Americ. Journ. Pharm. April 1895 pag. 214.

Da über dieses Harz nirgends in der Litteratur näheres zu finden war, und dasselbe zur Zeit nicht im europäischen Handel vorkommt, so nehme ich an, daſs sich sämtliche Litteratur-Angaben ausschlieſslich auf das afrikanische Harz beziehen.

Bezüglich der geschichtlichen Angaben verweise ich auf Flückiger[1]).

Nach Unverdorben[2]) besteht Sandarac aus 3 verschiedenen Harzen, die sämtlich saurer Natur sind und mit Erd- und Metalloxyden in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Verbindungen ergeben.

Johnston[3]) hat Sandarac ebenfalls in 3 Anteile zerlegt, die saure Eigenschaften besitzen. Er isolierte drei Harze A, B und C und formulierte dieselben.

Das Harz A (C_{40} H_{31} O_5) ist ein gelblich weiſses Pulver, schwer löslich in Alkohol, mehr in heiſsem wie in kaltem, schwer schmelzbar und zersetzt sich bei einer Temperatur wenig über dem Schmelzpunkt. Es bildet nur einen geringen Anteil der Droge und wird erhalten, wenn das ursprüngliche Harz mit viel Alkohol behandelt und diese Lösung mit Kalilauge gefällt wird.

Das Harz B (C_{40} H_{31} O_6) ist hellgelb, brüchig, bei 212° F. erweichend und reichlich in kaltem Alkohol löslich. Es bildet wenigstens dreiviertel der Droge und bleibt in Lösung, während A und C gefällt werden.

Das Harz C (C_{40} H_{30} O_6) ist ein hellgelbes Pulver, welches in siedendem Alkohol fast löslich ist und einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Es kommt im Sandarac in weit gröſserer Menge vor als Harz A und wird in reinem Zustand erhalten, wenn man den durch Kalilauge erhaltenen Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und diesen zuerst in Wasser, nachher in Alkohol kocht.

Giese[4]) untersuchte Sandarac und fand, daſs das Harz sich in warmem, starkem Alkohol bis auf $^1/_5$ Rückstand löse, welcher ein grauweiſses, sprödes, zerreibliches Pulver bildet. Er nannte dasselbe Sandaracin und giebt ihm die Formel C_{40} H_{10} O_6. Nach der Pharmacopoea borussica[5]) stellt das Sandaracin ein nach dem Trocknen weiſslich graues, zerreibliches Pulver dar, welches in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether vollständig löslich ist. Aus letzterer Lösung wird es durch Weingeist in weiſsen Flocken gefällt, welche auch in Terpentinöl löslich sind.

Hirschsohn[6]) endlich untersuchte namentlich die Löslichkeitsverhältnisse und stellte Unterscheidungsmerkmale fest zwischen

---

1) Flückiger. Pharmakognosie 3. Aufl. S. 108.
2) Unverdorben. Schweiggers Journ. Bd. 60 S. 82.
3) Johnston. Phil. Trans. 1839 S. 239.
4) Giese. Scherers Journ. d. Chemie B. 9 S. 536.
5) Pharmac. boruss. 1830. 2. Auflage.
6) Hirschsohn. Archiv d. Pharmac 1877 B. 11 S. 62.

Sandarac und Mastix. Nach ihm löst sich Sandarac in Aether, Alkohol und Aether-Alkoholgemisch vollständig. Ammoniak gab mit einer alkoholischen Lösung eine klare Mischung. Bleiacetat gab einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löste. Der Petroleumätherauszug war farblos und veränderte die Farbe der Jodlösung in violett ohne Trübung. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens lösten mit citronengelber Farbe und wurde diese Lösung an den Rändern allmählich rosa. Chloroform löste nur wenig, wie schon von Lepage (1847) gezeigt wurde. Stickstoff, Schwefel, Zimtsäure und Umbelliferon konnten nicht nachgewiesen werden. Eisenchlorid färbte die alkoholische Lösung grünlich braun.

Nach Flückiger[1]) löst sich Sandarac in absolutem, heifsem Alkohol, in Aether, Amylalkohol, Aceton, teilweise in Chloroform und ätherischen Oelen. Im zehnfachen Schwefelkohlenstoff quillt es auf. Durch wiederholte Aufkochung nimmt er 30 Proz. eines klaren, gelben Harzes auf. Durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln läfst sich Sandarac in 3 Teile zerlegen, die noch nicht untersucht sind, ebensowenig wie das Oel. Das Harz enthält einen Bitterstoff, den man mit Wasser ausziehen kann und der mit Gerbsäure nach Zusatz von Ammoniak einen reichlichen Niederschlag liefert. In Säuren löst sich derselbe sehr leicht.

Da die chemischen Bestandteile des Sandarac nach den eben angeführten Angaben noch nicht genügend untersucht sind, so unternahm ich eine erneute Untersuchung des Harzes.

Chemischer Teil.

Trockene Destillation des Rohharzes.

Eine gröfsere Menge des Harzes wurde in einer Retorte über freiem Feuer erhitzt, wobei zuerst ein geringer wässeriger Anteil überging, sodann ein braunes Oel. Der feste Rückstand löste sich in Aether und wurde bei Seite gestellt.

In dem wässerigen Vorlauf, der nochmals rectifiziert wurde und stark sauer roch, wurde mit den bekannten Reaktionen (Eisenchlorid, Essigätherreaktion) Essigsäure nachgewiesen.

Als sich nach einigen Wochen aus dem öligen Destillat nichts abgeschieden hatte, wurde dasselbe mit Natronlauge geschüttelt, wobei sich die Flüssigkeit in drei Zonen teilte. Die unterste, der alkalische Anteil wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Es resultierte nach dem Verdunsten des-

[1]) Flückiger. Pharmakognosie 3. Auflage.

selben ein geringer Rückstand, der, mit Wasser aufgenommen, sauer reagierte. Mit Ammoniak neutralisiert, entstand auf Zusatz von verdünntem Eisenchlorid ein zimtbrauner Niederschlag, der auf Bernsteinsäure schliefsen liefs, jedoch nicht näher charakterisiert werden konnte.

Die zweite sehr geringe Zone hatte nach der Isolierung eine bläuliche Farbe und besafs einen stark an Borneol erinnernden Geruch. Der dritte Anteil wurde ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt, und da er die Hauptmenge bildete, nach dem Verdunsten des Aethers fraktioniert. Da sich jedoch kein konstant siedender Anteil isolieren liefs, so wurde das Produkt nicht weiter behandelt.

Aus Vorliegendem geht hervor, dafs bei der trocknen Destillation des Sandarac Essigsäure entsteht; ferner wurde ein nach Kampher riechendes Produkt gewonnen, während Bernsteinsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Darstellung des Reinharzes.

Als Untersuchungsmaterial benutzte ich von der Firma C. Haaf, Bern, bezogenes Harz, ein Handelsprodukt bester Qualität. Dasselbe bestand aus ausgesuchten Stücken, die durchsichtig, zum Teil etwas bestäubt, von Form cylindrisch waren, und eine verschiedene Gröfse hatten. Die Farbe war hellgelb, auf dem Bruch waren die Stücke muschelig und spröde. Da die Angaben über die Löslichkeit von einander abwichen, so stellte ich zunächst die Versuche darüber an. Ich fand, dafs das Harz in kaltem 96proz. Alkohol vollständig löslich war, ferner in Aether, Amylalkohol und Aceton. Auch löst es sich in ätherischen Oelen, z. B. Kümmelöl, sehr gut. Sehr wenig löst Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Petroläther. Ein verschiedener Siedepunkt des letzteren hatte keinen Einflufs. Sämtliche Löslichkeitsversuche wurden auch quantitativ durchgeführt. Schwefelkohlenstoff läfst das Harz unter geringer Auflösung quellen. In konz. Schwefelsäure wird es mit kirschroter Farbe gelöst, welche Lösung, in Wasser gegossen, violette Blättchen ausfallen läfst. Konz. Salpetersäure löst es zum gröfsten Teil. Die alkoholische Lösung des Harzes reagiert sauer und wird auf Zusatz von Petroläther nicht verändert. Kalilauge verursacht in der alkoholischen Lösung eine Fällung, welche durch weiteren Zusatz des

Fällungsmittels wieder aufgelöst wird. Dasselbe geschieht durch Ammoniak.

Erhitzt man das Harz im Schmelzröhrchen, so fängt es bei ca. 100° an, sich aufzublähen, seine Farbe zu verändern, um bei 125° vollständig zu schmelzen. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit stark rufsender Flamme und hinterläfst einen kaum wahrnehmbaren Rückstand. Von gröfserer Wichtigkeit waren die Lösungsverhältnisse in Kalilauge, die in der weiteren Arbeit eine gewisse Rolle spielen. Nach den Versuchen wird Sandarac in 0,5 proz. Kalilauge, wenn auch langsam, so doch vollständig gelöst. Schneller und ganz klar vollzieht sich die Lösung in 1 proz. Lauge. Diese Lösung fluoresziert stark, und ist die Farbe des einfallenden Lichtkegels bläulich. In 3 proz. Kalilauge löst sich schon weniger und je konzentrierter dieselbe wird, um so unlöslicher wird das Harz. Aus der alkalischen Lösung wird durch Zusatz von stärkerer Kalilauge eine braune Seife ausgefällt.

Da das Sandarac Bitterstoff, Oel, auch eventuell andere Bestandteile enthalten konnte, so war es notwendig, ein Reinharz darzustellen, welches von anderen Beimengungen vollkommen befreit war. Zu diesem Zweck wurden nach einigen Vorversuchen 2 kg Harz in kaltem Alkohol gelöst, was ziemlich schnell ging. Es löste sich alles auf, bis auf einen geringen Rückstand, bestehend aus Holzstückchen, Quarzsand und einigen Unreinigkeiten, die im Material eingeschlossen waren. Einige wenige, wie Harz aussehende Stückchen lösten sich weder in Aether, noch in Alkohol, noch in Terpentinöl. Ich glaubte in ihnen das von Giese erwähnte und benannte Sandaracin gefunden zu haben. Sie erwiesen sich jedoch als eine bassorinartige Substanz, welche in Wasser aufquoll und in keiner Beziehung die von Giese aufgestellten Reaktionen zeigte. Ich habe das Sandaracin nicht auffinden können.

Die dunkelbraune konzentrierte, alkoholische Lösung wurde mit der 3—4fachen Menge Alkohol verdünnt, und da sich Wasser als bestes Fällungsmittel erwiesen hatte, unter Umrühren in feinem Strahl in viel Wasser gegossen, wo sich das Harz als ein blafsgelbes Pulver ausschied. In Lösung war der Bitterstoff geblieben. Um das Harz von diesem vollkommen zu befreien, wurde es auf ein Colatorium gebracht, ausgewaschen, abgeprefst und getrocknet. Nach-

dem dasselbe einige Male in dieser Weise mit Wasser behandelt worden war, war es völlig bitterstofffrei. Die Fällungsflüssigkeiten, die sich durch intensiv bitteren Geschmack auszeichneten, wurden vorläufig eingedampft und werde ich später darüber berichten.

Getrocknet stellt dieses Reinharz ein vollkommen weifses, geruchloses Pulver dar, welches sich Lösungsmitteln gegenüber in derselben Weise wie das Rohharz verhält. Es wurden nun verschiedene Vorversuche gemacht, um das Harz in seine Anteile zu zerlegen.

Eine Probe wurde mit 60 proz. Alkohol wochenlang so lange erschöpft, als das Harz noch etwas abgab; da sich jedoch beim Verdampfen des Filtrats stets ein Rückstand zeigte, so wurde dies Verfahren aufgegeben. Von besserem Erfolg war der nächste Versuch begleitet, der durch die Löslichkeitsverhältnisse in Kalilauge veranlafst wurde. Zirka 50,0 g des Harzes wurden in 1 proz. Kalilauge gelöst und die Lösung so lange mit Kalihydratstücken versetzt, bis nichts mehr ausfiel. Das abgeprefste und getrocknete Harzkali löste sich in kaltem Wasser langsam auf und konnte die Harzsäure durch Salzsäure abgeschieden werden. Das Filtrat von diesem abgeschiedenen Harzkali liefs nach Uebersättigung der sehr konz. Lauge ebenfalls einen gelblichen Niederschlag fallen, der im Verhältnis jedoch sehr gering war. Im Verlauf der weiteren Untersuchung stellte es sich heraus, dafs beide Körper Harzsäuren waren. Damit war vorläufig schon ein Weg zur Behandlung des Harzes gefunden.

Verseifungsversuch des Reinharzes.

Indem ich von der Annahme Tschirch's ausging, dafs viele Harze aus Estern bestehen, was für eine ganze Anzahl derselben von Tschirch und seinen Schülern bereits erwiesen wurde, machte ich ebenfalls beim Sandarac Versuche das Harz zu verseifen. Es lag der Gedanke nahe, dafs gleich dem Succinit der Sandarac zum Teil aus einem Borneolester, zum Teil aus einer Harzsäure und dessen Ester bestehen könne. Eine gröfsere Quantität wurde in 1 proz. Kalilauge gelöst und nach 8—10 tägigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, ausgewaschen und von

neuem mit Kalilauge gekocht. Das farblose saure Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach freiwilliger Verdunstung jedesmal nur Spuren von Fettsäuren hinterliefs, welche, wie Tschirch gezeigt hat, bei Verseifungen von Harzen stets auftreten. Da vielleicht im Destillationsprodukt der Verseifung ein Körper vorhanden sein konnte, so wurde nebenbei ein gröfseres Quantum des Reinharzes anfangs mit verdünnter, später mit stärkerer Kalilauge destilliert. Nach 14 tägigem Kochen schwammen auf dem Destillat einige weifse ölige Tropfen, welche demselben einen terpentinähnlichen Geruch verliehen und anscheinend ein Zersetzungsprodukt waren. Da es ohne Bedeutung war und keinen weiteren Aufschlufs über die Verseifung ergab, wurde dies unberücksichtigt gelassen. Als nach zehnwöchentlicher derartiger Behandlung des Harzes, wie dieselbe vordem beschrieben ist, sich keine Spur einer Verseifung zeigte, stand ich davon ab. Ebenso negativ verlief ein Verseifungsversuch mit verdünnter Schwefelsäure und mit gespannten Wasserdämpfen. Um sicher zu erfahren ob eine Veränderung des Harzes durch die einwirkende Kalilauge vor sich gegangen sei, versuchte ich die Trennung des vollkommen ausgewaschenen und getrockneten Harzes in 2 Säuren, was wie bei dem nicht mit Kali behandelten Harze vollständig gelang. Ebenso stimmten die sonstigen physikalischen Eigenschaften der ursprünglichen Körper mit denen der mit KOH behandelten überein.

Da das Sandarac also keinen Ester enthielt, so konnte man annehmen, dafs die beiden Säuren frei vorhanden seien, zumal die saure Reaktion des Rohharzes zu dieser Annahme berechtigte. Zum Nachweis wurde eine gröfsere Quantität des Harzes in Aether gelöst und so lange mit 0,1 proz. Kalilauge ausgeschüttelt, bis auf Zusatz von Salzsäure in der alkalischen Flüssigkeit keine Ausscheidung bezw. Trübung mehr entstand. Dies Verfahren erforderte längere Zeit. Ebenso wurde zum Vergleich derselbe Versuch mit 0,1 proz. Kaliumcarbonatlösung gemacht, welcher dasselbe Resultat ergab. Die über der alkalischen Flüssigkeit stehende Aetherschicht wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen und hinterliefs nichts. Es war somit erwiesen, dafs der Sandarac weder Ester noch indifferente Körper enthält, sondern lediglich aus freien Säuren besteht.

Die Sandaracolsäure: $C_{45} H_{66} O_7$.

Nachdem ich aus den Resultaten der Voruntersuchungen etwas Aufklärung über die allgemeinen chemischen Eigenschaften des Sandaracs erhalten hatte, stellte ich mir von der zuerst erwähnten Säure, welche von Tschirch, da sie ein Hydroxyl enthält und außerdem Säurecharakter zeigt, Sandaracolsäure benannt wurde, eine genügende Menge dar. Zu diesem Zweck wurde 1 kg Reinharz in der entsprechenden Menge 1 proz. Kalilauge gelöst und die Lösung solange mit KOH in Stücken versetzt, bis keine Abscheidung mehr erfolgte. Die entstandene Harzkaliverbindung wurde vollständig abtropfen gelassen, abgepreßt, in Wasser gelöst, und aus der Lösung durch Salzsäure die Harzsäure abgeschieden. Vollkommen aschefrei und getrocknet, stellt die Sandaracolsäure ein weißliches Pulver dar, welches in Alkohol, Aether, Aceton und verdünnter Kalilauge löslich ist, dagegen unlöslich in Toluol, Benzol, Petroläther, Chloroform, Ammoniak. Eisessig löst erst nach längerem Erhitzen, während Essigsäureanhydrid sofort löst. Der Schmelzpunkt lag bei 152°. Krystallisationsversuche waren lange erfolglos. Die Säure wurde in Alkohol gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und wochenlang in den Krystallisationsschrank bei 4° hingestellt. Die Säure schied sich jedoch regelmäßig tropfenförmig an die Wandungen des Gefäßes ab. Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung hatte ebenfalls keinen Erfolg. Ich versuchte es nun auf andere Weise. Die alkoholische Lösung wurde mit Bleiessig gefällt, die entstandene Bleiverbindung abfiltriert, in Alkohol, worin sie unlöslich war, suspendiert und mit H_2S zersetzt. Vom Schwefelblei abfiltriert, wurde die hellgelbe Lösung durch Erhitzen vom anhaftenden H_2S befreit und zur Krystallisation beiseite gestellt. Nach einiger Zeit schied sich ein weißliches Pulver aus, welches sich als krystallinisch erwies. Die krystallisierte Säure zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die amorphe, nur der Schmelzpunkt hatte sich verändert, er lag bei 140°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure, welche, wie später gezeigt wird, auf einer Sulfonierung beruht, wurde auf ihr spektralanalytisches Verhalten untersucht, und zwar nach der

von Tschirch[1]) angegebenen Methode mit dem von ihm beschriebenen Apparat.

Die Lösung der Substanz ist rot und absorbiert in dünnen Schichten violet. Bei Steigerung der Konzentration rückt die Endabsorption gegen das weniger brechbare Spektrumsende vor. Wenn die Lösung im durchfallenden Lichte lebhaft rot erscheint, bemerkt man um $\lambda = 0{,}600\ \mu$ ein undeutliches, nur als leichter Schatten erscheinendes Band, welches mit der nunmehr bis $\lambda = 0{,}550\ \mu$ reichenden Endabsorption durch einen leichten Schatten verbunden ist und bei weiterer Steigerung der Schichtendicke mit derselben zusammenfließt. Dicke Schichten, die im durchfallenden Lichte tiefrot erscheinen, lassen nur rot zwischen $\lambda = 0{,}600\ \mu$ und $\lambda = 0{,}690\ \mu$ durch. Auch das Ultraviolet wird nunmehr absorbiert.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

I. 0,2096 g Substanz gaben 0,5790 CO_2 und 0,1732 H_2O
II. 0,3084 g „ „ 0,8532 „ „ 0,2588 „

Woraus sich ergiebt:		Berechnet für die Formel
I.	II.	$C_{45}H_{66}O_7$
C = 75,37 Proz.	75,30 Proz.	C = 75,21 Proz.
H = 9,18 Proz.	9,32 Proz.	H = 9,19 Proz.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode ergab

	Phenol	Substanz	Depression
I.	28,85	0,255	1°
II.	25,102	0,200	0°,49
III.	25,10	0,260	0°,12

Diese Zahlen entsprechen dem Molekulargewicht M = 660, 645, 690. Die Formel $C_{45}H_{66}O_7$ verlangt 718.

Salzbildung. Um die Basicität der Säure und die Zahl der Carboxylgruppen festzustellen, wurde dieselbe in überschüssiger Normal-Kalilauge gelöst und unter Zusatz einiger Tropfen Lackmustinktur als Indikator mit Normalsalzsäure zurücktitriert.

Zwei Bestimmungen ergaben 5,6 Proz.—5,6 Proz.
Berechnet für $C_{45}H_{65}KO_7$
K = 5,15 Proz.

Die Sandaracolsäure enthält somit eine Carboxylgruppe und hat folglich die Formel $C_{44}H_{65}O_5COOH$.

Ich stellte mir nun das Silbersalz der Sandaracolsäure dar.

[1]) Tschirch, Archiv d. Pharm. 1884, S. 136.

Nach Liebermann[1]) wurde eine alkoholisch-amoniakalische Lösung der Säure mit einer ebenso bereiteten Silbernitratlösung versetzt. Die klare gelbe Lösung schied nach circa 14 Tagen die Silberverbindung der Sandaracolsäure als ein weifsliches Pulver ab, welches am Lichte sehr bald zersetzt wurde.

Zwei Silberbestimmungen nach Fresenius ergaben 12,79 Proz. Ag.
12,84 Proz. „

Berechnet für die Formel $C_{45} H_{65} Ag O_7 = C_{44} H_{65} O_5 COO Ag$
$Ag = 13{,}0$ Proz.

Das Kupfersalz der Sandaracolsäure stellte sich durch Fällung des in Wasser löslichen Kaliumsalzes mit Kupfersulfatlösung dar. Es ist ein blaues in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver.

Zwei Kupferbestimmungen ergaben 10,70 Proz. Cu
11,09 Proz. „

Berechnet für die Formel $C_{45} H_{64} Cu O_7$
$Cu = 8{,}21$ Proz.

Während das Silbersalz der aufgestellten Formel gut entspricht, scheint das Kupfersalz basischen Charakter zu besitzen.

Das Kupfersalz wurde auch nach einer anderen Methode dargestellt und zwar gab diese eine in seinen Eigenschaften ganz andere Verbindung. Die in Alkohol gelöste Sandaracolsäure wurde mit frisch gefälltem und vollkommen ausgewaschenem Kupferhydroxyd im Ueberschufs vermischt und unter Umrühren auf dem Dampfbade eingedampft. Es hinterblieb ein grünes Pulver, welches zur Extraktion des gebildeten Salzes mit Alkohol und Aether ausgezogen wurde. Beide lösten das Salz mit grüner Farbe, am besten erwies sich Alkohol-Aethermischung zu gleichen Teilen. Krystallisationsversuche waren erfolglos. Getrocknet und verrieben stellt es ein grünes Pulver dar, welches bei 80° schmilzt und sich auch in Schwefelkohlenstoff löst, eine Eigenschaft, die auch dem abietinsauren Kupfer zukommt. Das Kupfer war in der Verbindung maskiert, d. h. es konnte durch Reagentien nicht nachgewiesen werden, selbst wenn die Substanz in konzentrierter H_2SO_4 gelöst und dann in Wasser gegossen und vom entstehenden Niederschlag abfiltriert wurde. In dem Filtrat konnte das Kupfer weder mit NH_3, noch mit KOH, noch mit Ferrocyankalium, noch mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Es erinnert dies Verhalten an das Kupfer-

[1]) Liebermann, Berl. Berichte 1885.

phyllocyanat Tschirch's[3]) in dem das Kupfer ebenfalls maskiert ist,

Einen grofsen Unterschied mit der oben beschriebenen Kupferverbindung zeigten die Cu-Bestimmungen bei diesem Salz.

I. 0,94 Proz. II. 1,10 Proz. III. 1,00 Proz. Cu.

Es stellte sich auch heraus, dafs die Verbindung Krystallwasser hatte. 3 Bestimmungen ergaben:

I. 1,5 Proz. II. 1,6 Proz. III. 1,9 Proz. H_2O

Das Salz wurde als ein saures erkannt und ihm vorläufig folgende Formel gegeben:

$$\begin{matrix} C_{45}H_{65}O_7 \\ C_{45}H_{65}O_7 \end{matrix}{>}Cu + 3\,C_{45}H_{66}O_7 + 2\,H_2O\,;\ [Cu = 1{,}7 \text{ Proz.}]$$

Acetylierung der Sandaracolsäure.

Zum Nachweis von Hydroxylgruppen versuchte ich eine Acetylierung der Säure, der sich anfangs einige Schwierigkeiten entgegenstellten. Ich machte die verschiedensten Versuche, um zum Ziel zu gelangen. Die Substanz wurde in Essigsäureanhydrid gelöst und längere Zeit am Rückflufskühler gekocht. Wurde die braune Flüssigkeit in Wasser gegossen, so schied sich ein gelbes, sandiges Pulver aus, welches mit Wasser von der anhängenden Essigsäure vollständig befreit wurde. Obwohl der Schmelzpunkt verändert war und das Produkt andere physikalische Eigenschaften zeigte, konnte der Acetylrest in der Verbindung nicht nachgewiesen werden.

Die Säure wurde nun in Natronlauge gelöst und nach vorsichtigem Zusatz von Acetylchlorid längere Zeit erhitzt. Die zuerst braune Lösung wurde farblos, indem sich ein gelbes Pulver ausschied, in welchem nach erfolgter Auswaschung der Acetylrest jedoch ebenfalls nicht nachgewiesen werden konnte.

Da diese Methoden nicht den gewünschten Erfolg hatten, wurde die Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit Essigsäureanhydrid 12 Stunden lang auf 175° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war ein starker Druck bemerkbar. In Wasser gegossen, schied sich das Reaktionsprodukt als eine klebrige, fast ölige, braunschwarze Masse ab, welche sich durch längere Behandlung mit kaltem Wasser zu einem Pulver verarbeiten liefs. Nachdem dasselbe vollständig ausgewaschen war, versuchte ich den Nachweis, ob diesmal die Säure

[3]) Tschirch, Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie, Toxikologie und Hygiene. Stuttgart 1893, S. 26.

acetyliert sei. Eine Probe wurde mit alkoholischem Kali erhitzt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser behandelt zur Lösung des etwa gebildeten essigsauren Kalis und die abfiltrierte Lösung mit Phosphorsäure destilliert. Das sauer reagierende Destillat wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, abfiltriert und etwas eingedampft. Mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, trat eine rote Farbe ein. Ebenso fielen die Essigäther- und die Kakodyl-Reaktion positiv aus.

Das Acetylderivat stellt ein braungelbes Pulver dar, welches sich zum Unterschied von der reinen Substanz in Chloroform löst, dagegen in verdünnter und konzentrierter Kalilauge unlöslich geworden ist. Dagegen löst es sich langsam in verdünnter Kaliumkarbonatlösung auf.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz im Sauerstoffstrom ergab:

I. 0,3030 g Subst. ergab 0,8236 CO_2 und 0,2492 H_2O.
II. 0,3590 g „ „ 0,9774 „ „ 0,3004 „

Woraus sich ergiebt:		Berechnet für die Formel
I.	II.	$C_{45}H_{65}O_7CH_3CO$
C = 74,13 Proz.	74,20 Proz.	C = 74,21 Proz.
H = 9,13 „	9,02 „	H = 8,94 „

Die analysierte Substanz stimmt also auf eine Monoacetylverbindung. Es ist demnach im Molekül ein Hydroxyl vorhanden.

Benzoylierung der Sandaracolsäure.

Da es mir gelungen war, die Säure zu acetylieren, versuchte ich auch den Benzoylrest einzuführen. Circa 50,0 wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und Benzoylchlorid bis zur schwach sauren Reaktion hinzugefügt. In der Kälte kräftig geschüttelt, trat schon nach einigen Minuten eine starke Reaktion ein, indem sich unter beträchtlicher Erhitzung festes Benzoat vermischt mit einem graubraunen Pulver abschied. Dies vereinigte sich bald zu einem festen Kuchen, während die übrige Flüssigkeit farblos geworden war. Das Produkt wurde gepulvert, mit heißem Wasser ausgewaschen, in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und nochmals mit heißem Wasser ausgewaschen, bis jede Spur von Benzoylchlorid bezw. Benzoesäure verschwunden und es aschefrei war. Getrocknet bildet das Benzoylderivat ein gelbes Pulver, welches sich in den meisten Lösungsmitteln der Säure selbst löst, mit Ausnahme von

Eisessig. In Chloroform war es zum gröſsten Teil löslich geworden. Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge konnte es leicht in Sandaracolsäure und Benzoesäure gespalten werden. Auch konnte die Benzoesäure schon durch Sublimation zwischen 2 Uhrgläsern aus dem Produkt erhalten werden. Den Körper krystallinisch zu erhalten, war ebenso wie beim Acetylderivat nicht möglich.

Die Elementaranalyse, im Sauerstoffstrom ausgeführt, ergab:

I. 0,2030 g Subst. ergeben 0,5640 CO_2 und 0,1484 H_2O.
II. 0,2106 g „ „ 0,5830 „ „ 0,1582 „

Gefunden:		Berechnet für die Formel
I.	II.	$C_{45}H_{65}O_7C_6H_5CO$
C = 75,77 Proz.	75,49 Proz.	C = 75,91 Proz.
H = 8,12 „	8,24 „	H = 8,51 „

Die Zahlen stimmen auf eine Monobenzoylverbindung und ist also auch hierdurch erwiesen, daſs die Sandaracolsäure eine Hydroxylgruppe enthält. Demnach kommt ihr also die Formel:

$C_{44}H_{64}O_4(OH)(COOH)$ zu.

Nachweis von Methoxyl.

Um einen weiteren Einblick in die Konstitution der Sandaracolsäure zu bekommen, machte ich den Versuch, ob vielleicht Methoxylgruppen darin nachzuweisen seien. Ich benutzte hierzu die von Zeisel[1]) angegebene Methode zum quantitativen Nachweis von Methoxyl. Hiernach wird das bei der Reaktion entstandene Jodmethyl in alkoholische Silbernitratlösung eingeleitet und so eine äquivalente Fällung von Jodsilber erhalten. Das Gewicht des letzteren ist dann das Maſs für die Menge des entstandenen Jodmethyls und da solches nur aus den vorhandenen Methoxylgruppen gebildet werden kann, auch das Maſs für den Methoxylgehalt der zu untersuchenden Substanz. Der Versuch nahm jedesmal ungefähr 2 Stunden in Anspruch und wurde hierzu mit gelbem Phosphor frisch bereitete, circa 50 proz. Jodwasserstoffsäure benutzt. Das entstandene Jodsilber wurde in gewöhnlicher Weise zur Wägung gebracht.

Die Resultate sind folgende:

I. 0,3090 g Substanz ergeben 0,0221 g Jodsilber.
II. 0,3690 g „ „ 0,0250 g „
III. 0,3520 g „ „ 0,0239 g „

[1]) Zeisel. Monatshefte für Chemie. B. VI. 1885. S. 989.

	I.	II.	III.	Berechnet für die Formel
Gefunden:	25,5	25,3	26,1	$C_{44} H_{63} O_6 OCH_3 = 31.$

Eine Methoxylgruppe verlangt 31, zwei würden 62 erfordern.

Es kann somit wohl angenommen werden, dafs nach den erhaltenen Resultaten eine Methoxylgruppe in der Sandaracolsäure vorhanden ist. Nach den bisherigen Ergebnissen ist ihr also folgende Formel zu geben:

$$C_{43} H_{61} O_3 (OCH_3) (OH) (COOH).$$

Die nunmehr entmethylierte Substanz wurde auf ein Filter gebracht, zunächst mit Wasser, dann mit unterschwefeligsaurer Natronlösung und mit Wasser ausgewaschen, um sie vom anhängenden Jod zu befreien. Da dieselbe noch dunkel gefärbt war, wurde sie mehrmals in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und getrocknet. Eine Elementar-Analyse ergab jedoch nur eine Uebereinstimmung des Wasserstoffes. Der Kohlenstoff differierte um ca. 1 Proz. Für eine zweite Verbrennung war nicht genug Material vorhanden.

Destillationen mit Zinkstaub.

Nach verschiedenen Versuchen, sowohl allein, als auch im Wasserstoffstrom ausgeführt, ergab die Destillation im Verhältnis 1 : 5 im trockenen Wasserstoffstrom die beste Ausbeute. Circa 30 Destillationen, die mit 180,0 Sandaracolsäure ausgeführt wurden, lieferten 35,0 Flüssigkeit. Diese stellt ein eigentümlich nach Kreosot riechendes, dickliches Fluidum dar, welches im durchscheinenden Lichte eine dunkelkirschrote Farbe besafs. Als in dieser Flüssigkeit nach einiger Zeit in der Kälte keine Ausscheidung eingetreten war, wurde dieselbe behufs Bindung der vielleicht gebildeten Kresole und Phenole mit Natronlauge versetzt und solange mit Aether geschüttelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm. Die ätherische Lösung war schwarz und fluoreszierte stark. Nach Verdunstung des Aethers wurde die restierende schwärzliche Flüssigkeit der fraktionierten Destillation unterworfen.

I.	Fraktion	bis 90°	hellgelbe Farbe,
II.	„	90—160°	gelbe Farbe,
III.	„	160—200°	
IV.	„	200—250°	grüne Farbe mit starker Fluoreszenz.
V.	„	250—283°	

Der Geruch aller Fraktionen war aromatisch. Es hinterblieb ein schwarzer Rückstand, der beim Ausgießsen sofort erstarrte.

Um die störende Färbung und den etwas brenzlichen Geruch der erhaltenen Fraktionen zu beseitigen, wurde die gesamte Flüssigkeit mit reinem metallischen Natrium 4—5 Stunden am Rückflufskühler gekocht [1]) und darauf einer erneuten Fraktion unterworfen, welche ein günstigeres Resultat lieferte.

I.	Fraktion	80°	farblos, stark lichtbrechend,
II.	„	110—115°	
III.	„	115—150°	
IV.	„	150—175°	
V.	„	175—200°	etwas gelblich gefärbt.

Fraktion I liefs, nach dem Siedepunkt und Geruch zu urteilen auf Benzol schliefsen. Mit konz. Schwefelsäure in der Kälte behandelt bildete sich Nitrobenzol, welches mit Wasserdampf rektifiziert, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Anilin ergab. Zur weiteren Identifizierung wurde mit letzterem die Isonitrilreaktion ausgeführt, welche ebenfalls ein positives Resultat ergab. Somit war diese Fraktion als Benzol erkannt.

Fraktion II. In dieser Flüssigkeit, die ebenfalls stark lichtbrechend war und sehr aromatisch roch, vermutete ich Toluol. Bei einer nochmaligen Fraktion konnte ich einen Anteil von 111° Siedepunkt erhalten. Derselbe wurde eine zeitlang mit Chromsäuregemisch am Rückflufskühler erhitzt.

Aus dem gefärbten Rückstand konnte ich einige Blättchen auslesen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, sich als Benzoesäure erwiesen und den Schmelzpunkt 121° zeigten. Die Fraktion II war somit Toluol.

Fraktion III und IV wurden vereinigt und nochmals rektifiziert, wobei die Hauptmenge bei 156—160° überging. Ich versuchte durch Oxydation mit Chromsäuregemisch einigen Aufschlufs zu erhalten und erhitzte die Flüssigkeit mehrere Tage lang am Rückflufskühler, wobei sich in der That ein weifslich gelber Körper abschied, indem die ölige Flüssigkeit verschwunden war. Ich konnte die wenigen Blättchen mit Aether aufnehmen. Nach dem Abdunsten blieb jedoch nur ein schmieriger Rückstand, ebenso auch bei

[1]) Ciamician. Berl. Berichte 11. S. 269.

Anwendung von Alkohol. Der Geruch war stark thymolartig, doch konnte die geringe Menge nicht weiter identifiziert werden.

Fraktion V wurde in derselben Weise mit Chromsäuregemisch behandelt, doch führte der Versuch auch zu keinem sicheren Resultat. Bemerkenswert ist, daſs sämtliche Fraktionen mit konz. Salpetersäure starke Reaktionen zeigten, also jedenfalls alle aromatische Kohlenwasserstoffe enthielten. Der Rückstand, der bei der ersten Fraktionierung geblieben war, wurde nochmals mit Zinkstaub vermischt und destilliert, wobei eine geringe, ganz dicke und sehr angenehm riechende Flüssigkeit erhalten wurde, die an einen kühlen Ort bei Seite gestellt, noch nach Monaten unverändert geblieben war, auch nicht krystallisierte, nachdem ich sie in Aether gelöst hatte. Ich vermutete in ihr Naphtalin, konnte es aber nicht fassen.

Die im Anfang dieses Kapitels erwähnte alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Von diesem abdestilliert, hinterblieb eine intensiv nach Phenol und Kresol riechende Substanz, als bräunliche Schmiere, die in warmem Wasser aufgenommen wurde. Bromwasser verursachte eine milchige Trübung, Eisenchlorid vorübergehend bläuliche Farbe, die bald in schmutzig-grau überging. Diese Niederschläge konnten nicht näher charakterisiert werden.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daſs die Reduktionsprodukte der Sandaracolsäure zumeist aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen, von denen vorwiegend Benzol und Toluol nachgewiesen wurden. Die Säure enthält also mindestens einen Benzolkern.

Einwirkung von starker Salpetersäure auf Sandaracolsäure.

Circa 50,0 g Substanz wurden unter Umrühren mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 erhitzt, wobei sich dieselbe allmählich unter heftiger Entwickelung von Stickstoffoxyden zu einer gelben Flüssigkeit löste. In Wasser gegossen, fiel ein gelblicher Niederschlag aus, der auf ein Filter gebracht und ausgewaschen wurde. Da eine Nitrierung dieses Körpers stattgefunden haben konnte, so wurde derselbe auf Stickstoff untersucht. Eine Probe wurde mit Natriummetall geschmolzen, die in Wasser gelöste Schmelze abfiltriert, mit

Eisenvitriol und Eisenchlorid versetzt. Darauf wurden einige Tropfen Natronlauge hinzugefügt, gekocht und nach dem Erkalten mit H Cl angesäuert. Es war kein Niederschlag von Berliner Blau entstanden, folglich konnte die Substanz nur eine Oxydation erfahren haben.

Eine Verbrennung im Sauerstoffstrom ergab folgende Resultate:

1. 0,3346 g Substanz ergaben 0,7978 g CO_2 und 0,1753 g H_2O
2. 0,2230 „ „ „ 0,4314 „ „ „ 0,1200 „ „

Gefunden:		Berechnet auf die Formel:
I.	II.	$C_{40}H_{42}O_{13}$
C = 65,26 Proz.	64,98 Proz.	C = 65,7 Proz.
H = 5,72 „	5,97 „	H = 5,75 „

Es war somit erwiesen, dafs der Körper an Sauerstoff bedeutend zugenommen hatte, resp. ein Oxydationsprodukt entstanden war.

Das intensiv gelbe Filtrat wurde unter Zusatz von Wasser solange abgedampft, bis alle Salpetersäure verjagt war. Zur Konzentration eingedampft, schieden sich bald weifse lange Nadeln ab, die sich in Wasser, Alkohol und Aether lösten. Aus Alkohol wurden dieselben umkrystallisiert. In Wasser gelöst, gaben sie nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Chlorcalciumzusatz den charakteristischen weifsen Niederschlag von Calciumoxalat. Diese und andere Reaktionen bewiesen, dafs der Körper Oxalsäure war.

Die gelbe Mutterlauge berechtigte zur Annahme von Pikrinsäure, was auch die ausgeführten Reaktionen bestätigten. Seide und Wolle wurden dauernd gefärbt. Kalilauge liefs in konz. Lösung gelbe Blättchen fallen, die pikrinsaures Kalium waren. Mit heifser Cyankaliumlösung versetzt, entstand eine dunkelrote Farbe, welche in der Kälte rote Schuppen des Kalisalzes der im freien Zustande nicht bekannten Isopurpursäure ausschied. Diese Reaktionen charakterisierten die in der Mutterlauge enthaltene gelbe Substanz als Pikrinsäure.

Bei Anwendung verdünnter Salpetersäure war die Einwirkung nicht so heftig, und es entstand nur Pikrinsäure und keine Oxalsäure.

Aus Vorstehendem ergiebt sich also, dafs Sandaracolsäure durch konz. Salpetersäure in Oxalsäure und Pikrinsäure übergeführt wird, während durch verdünnte nur Pikrinsäure entsteht. Daneben wird ein sauerstoffreiches Oxydationsprodukt der Sandaracolsäure von der Formel $C_{40}H_{42}O_{13}$ gebildet.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Sandaracolsäure.

In schmelzendes Kali wurde messerspitzenweise die Substanz unter Umrühren eingetragen, wobei sich nur Spuren zu lösen schienen. Nachdem die Schmelze noch einige Zeit in ruhigem Fluſs erhalten war, wurde dieselbe nach dem völligen Erkalten in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei sich ein unangenehmer Geruch bemerkbar machte. Von der nicht gelösten Substanz abfiltriert, wurde ein Teil abdestilliert, um vielleicht gebildete flüchtige Fettsäuren nachzuweisen. Das Destillat reagierte jedoch nicht sauer und enthielt nichts. Der Rest der gelblich gefärbten Flüssigkeit wurde etwas eingedampft und behufs Fällung der gebildeten anorganischen Salze mit Alkohol versetzt, das Filtrat sodann mit Aether ausgeschüttelt und der Verdunstung überlassen. Es hinterblieb ein geringer gelber Rückstand, der, in Wasser aufgenommen, nach wochenlangem Stehen nichts ausschied. Es wurden 15 Schmelzen ausgeführt, bei mäſsiger und starker Temperatur bis zur Verkohlung der Substanz; es konnte jedesmal nur der Geruch nach Fettsäuren konstatiert werden. Nur in zwei Fällen erhielt ich mit der zuletzt erwähnten Flüssigkeit eine violette Färbung mit Eisenchlorid, eine Reaktion, die unter Umständen auf Bildung geringer Spuren Resorcin schlieſsen läſst, was ich jedoch nicht als bestimmt hinstellen möchte. Jedenfalls ist auf Grund der Untersuchungen anzunehmen, daſs schmelzendes Kali nur sehr schwer auf Sandaracolsäure einwirkt. Da nach O. Emmerling[1]) Abietinsäure durch schmelzendes Kali ebenfalls nicht zerlegt werden soll, so machte ich vergleichsweise einige Versuche mit Abietinsäure. Dieselbe schwamm als schwarze, ölige Schmiere auf dem schmelzenden Kali und wurde, wie es schien, nicht angegriffen, sodaſs die Angabe Emmerling's sich bestätigt fand.

Oxydationsversuch der Sandaracolsäure.

Da man Kali hypermanganicum als Oxydationsmittel in jeder Flüssigkeit, ob sauer, neutral oder alkalisch reagierend, anwenden kann, und es den Endpunkt einer Reaktion durch seine Entfärbung

1) Emmerling, Berl. Berichte 1879, S. 1441.

sehr gut anzeigt, so machte ich von diesen Eigenschaften Gebrauch. Die Säure wurde in Natronlauge gelöst und von Zeit zu Zeit Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt, bis dieselbe nicht mehr entfärbt wurde. Die Substanz war jedoch, wie es schien, nicht verändert worden.

Einen zweiten Versuch, die Säure zu oxydieren, machte ich mit Chromsäuregemisch, nachdem die Substanz in Eisessig gelöst und mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt worden war. Unter Reduktion des Chromsalzes zu einer grünen Flüssigkeit schied sich die Sandaracolsäure zum größten Teile wieder aus. Dieselbe wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet. Das Reaktionsprodukt war in Alkohol völlig unlöslich geworden, sowie in anderen Lösungsmitteln. Jedoch fand ich in konzentrierter alkoholischer Kalilauge ein Lösungsmittel, woraus ich die Säure durch H Cl wieder abscheiden konnte. Da auch der Schmelzpunkt (200°) ganz anders war, so war somit eine völlige Veränderung der Sandaracolsäure eingetreten. Ich habe jedoch den dabei entstehenden Körper nicht näher untersucht.

Reduktionsversuch der Sandaracolsäure.

Eine Quantität der Säure wurde in Essigsäure mit einigen Tropfen H Cl gelöst und unter öfterer Zugabe von Zinkstaub am Rückflusskühler auf dem Dampfbade erhitzt. Nach einigen Stunden entfärbte sich die Flüssigkeit etwas unter Abscheidung einer gelblichen Masse. Dieselbe wurde auf ein Filter gebracht, zuerst mit Wasser ausgewaschen zur Entfernung des gebildeten essigsauren Zinkes. Sodann wurde der Rückstand, welcher noch unzersetztes Zink enthielt, mit Alkohol ausgezogen. Zur Trockne eingedampft, zeigte die zurückbleibende Substanz einen niedrigeren Schmelzpunkt.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Sandaracolsäure.

Da sich das Harz, sowie die Säure stets mit schön kirschroter Farbe in konzentrieter H_2SO_4 lösten, so war es nicht uninteressant, zu untersuchen, ob hierbei eine Sulfonierung stattfände, also an Stelle von Wasserstoffatomen die HSO_3 Gruppe eingeführt werde. Ich löste eine Quantität Substanz in konzentrierter H_2SO_4 und goss die Lösung in

mäßsig viel Wasser. Es bildete sich ein grauvioletter, blättchenartiger Niederschlag, der auf ein Filter gebracht und sorgfältig ausgewaschen wurde, was verhältnismäßsig lange dauerte. Getrocknet stellt der Niederschlag ein chokoladenfarbiges Pulver dar, welches noch einigemal in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt wurde. Es löst sich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Chloroform, zum Teil in Benzol und Toluol. Unlöslich war es in verdünnter und konzentrierter Kalilauge. Zum Unterschied von der Sandaracolsäure war es also in Chloroform löslich und in Kalilauge unlöslich geworden. Mit metallischem Natrium geschmolzen und in Wasser gelöst, trat auf Zusatz von Nitroprussidnatrium eine violette Farbe ein; ebenso ergab die Reaktion mit Bleiacetat nach dem Ansäuern mit Essigsäure einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Es hatte also in der That eine Sulfonierung der Säure stattgefunden. Die quantitativen Schwefelbestimmungen ergaben einen sehr geringen Gehalt an Schwefel. Leider fehlte mir das Material, um dieselben mit einer gröfseren Menge wiederholen zu können.

Die Callitrolsäure: $C_{65}H_{84}O_8$.

Wie aus den Versuchen ersichtlich, gelang es mir, eine zweite Säure aus dem Filtrat der Kaliumverbindung der Sandaracolsäure abzuscheiden. Sie wurde Callitrolsäure benannt.

Nachdem nämlich die Sandaracolsäure durch überschüssiges Kali (als Kalisalz) aus dem in 1proz. Kali gelösten Reinharz ausgeschieden war, enthielt das Filtrat hiervon in der sehr konzentrierten Lauge das callitrolsaure Kalium in Lösung. Die Callitrolsäure selbst wurde aus ihrer Kaliverbindung ebenfalls durch Salzsäure abgeschieden, vollkommen ausgewaschen bis sie aschefrei war und getrocknet. Da dieselbe gefärbt war, so glaubte ich sie durch vielfaches Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigen und heller bekommen zu können. Die Farbe blieb jedoch ziemlich dunkel. Aus ziemlich grofsen Quantitäten verarbeiteten Harzes erhielt ich diese Säure nur in geringer Menge. Getrocknet bildet sie, wie schon erwähnt, ein bräunliches Pulver, welches auf seine physikalischen Eigenschaften untersucht wurde. Dasselbe löst sich in Alkohol, Aether, Aceton, Eis-

essig, in verdünnter Kaliumkarbonatlösung, sowie in starker Kalilauge, in welch letzterer Sandaracolsäure unlöslich ist. Unlöslich ist die Säure in Benzol, Toluol, Chloroform, Petroläther. Der Schmelzpunkt lag bei 132°.

Krystallisationsversuche waren lange erfolglos, bis es mir endlich glückte, aus konzentrierter alkoholischer Lösung schöne Krystalle zu erhalten, welche sich bei näherer Untersuchung als Prismen von Sargdeckelform erwiesen. Durch Abgiefsen der Mutterlauge, Abspülen der anhängenden braunen Flüssigkeit und Umkrystallisieren, erhielt ich die Säure in farblosen Krystallen. Die Lösungsverhältnisse dieser reinen Säure waren dieselben, nur der Schmelzpunkt lag bedeutend höher, bei 248°.

Die Lösung in konzentrierter H_2SO_4 war orangegelb. Sie wurde analog der Sandaracolsäure einer Spektralanalyse unterzogen. Die im durchfallenden Lichte orangegelbe Lösung zeigt eine Endabsorption des brechbareren Spektrumsendes, welche bei steigender Schichtendicke gegen rot vorrückt. Dickere Schichten lassen im durchfallenden Lichte nur rot durch.

Die sorgfältig getrocknete Säure ergab, im Sauerstoffstrom verbrannt, folgende Resultate:

I. 0,1274 Substanz lieferten 0,3634 CO_2 und 0,0990 H_2O
II. 0,1424 „ „ 0,4050 CO_2 „ 0,1076 A_2O

Dies ergiebt:

I.	II.	Im Mittel:	Berechnet für die Formel: $C_{65}H_{84}O_8$
C = 77,79 Proz.	77,58 Proz.	C = 77,6	C = 77,30 Proz.
H = 8,63 Proz.	8,30 Proz.	H = 8,46	H = 8,43 Proz.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult ergab:

22,14 Phenol 0,331 Substanz 0°,12 Depression.

Dies ergiebt M = 952.

Die Formel $C_{65}H_{84}O_8$ verlangt 993.

Acetylierung der Callitrolsäure.

Um festzustellen, ob die Callitrolsäure Hydroxylgruppen enthalte, wurde die Acetylierung vorgenommen. Die Säure wurde in Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden lang auf 175° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war ein sehr starker Druck bemerkbar. In Wasser gegossen, fiel das Reaktionsprodukt als ein

braunes Pulver aus, welches sorgfältig ausgewaschen wurde. In der schon bereits beschriebenen Weise konnte ich den Eintritt des Acetylrestes nachweisen. Das Derivat stellt ein geruchloses, hellbraunes Pulver dar, welches in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig löslich geworden war, dagegen sich in verdünnter und konzentrierter Kalilauge nicht mehr löste. Krystallisationsversuche waren ohne Erfolg.

Die Elementaranalyse im Sauerstoffstrom ergab:

I. 0,1880 Substanz lieferten 0,5350 CO_2 und 0,1440 H_2O

II. 0,2340 „ „ 0,6671 CO_2 „ 0,1740 H_2O

Dies ergiebt:

I.	II.	Berechnet für die Formel: $C_{65}H_{88}O_8OCH_3CO$
C = 77,61 Proz.	77,73 Proz.	C = 77,68 Proz.
H = 8,51 Proz.	8,26 Proz.	H = 8,40 Proz.

Die Zahlen stimmen also auf eine Monoacetylverbindung und enthält die Callitrolsäure demnach eine Hydroxylgruppe.

Das Kupfersalz.

Das Kupfersalz der Callitrolsäure wurde durch Vermischen der in Alkohol gelösten Säure mit Kupferhydroxyd dargestellt, wie solches schon bei der einen Darstellungsmethode des Sandaracolkupfers beschrieben ist. Das Callitrolkupfer ist grün, löslich in Alkohol und Aether. Es gelang mir nach längeren Versuchen das Salz aus einer Alkohol-Aethermischung als krystallinische Blättchen zu erhalten, welche den Schmelzpunkt 185° zeigten.

2 Kupferbestimmungen nach Fresenius ergaben:

I. 5,73 Proz., II. 6,00 Proz. Cu.

Berechnet für die Formel $C_{65}H_{88}CuO_8$; Cu = 5,97 Proz.

Es ist demnach in der Callitrolsäure nur eine Carboxylgruppe enthalten und die Formel lautet daher $C_{64}H_{83}O_5(OH)(COOH)$.

Das ätherische Oel.

In der Litteratur sind über das ätherische Oel des Sandaracharzes keine Angaben zu finden; nur Flückiger bemerkt in seiner Pharmacognosie, daſs dasselbe in Spuren darin vorkomme und beim Austritt des Harzes zum gröſsten Teil verdunste. Es war daher

interessant genug einen Versuch zu machen, ob aus dem Harz überhaupt ätherisches Oel zu gewinnen sei und in welcher Menge. Zu diesem Zweck nahm ich 2 kg des Harzes in Arbeit. Ein Vorversuch, bei welchem ich das Harz gepulvert gebrauchte, gab kein Resultat, da sich dasselbe zu einem undurchdringlichen Klumpen zusammenballte. Nachdem ich aber mehrere Tage das ungepulverte Harz mit gespannten Wasserdämpfen behandelt hatte, war Oel übergegangen.

Als dann keine Oeltröpfchen mehr im Ablauf zu bemerken waren, wurde das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunsten gelassen. Die Ausbeute betrug circa 1,0 ätherisches Oel.

Dasselbe hat eine bräunliche Farbe und besitzt einen angenehmen, kräftig aromatischen, an Tannenduft erinnernden Geruch. In der Kälte wird es dickflüssig und scheint einen stearoptenartigen Körper abzuscheiden. Bei der geringen Menge war es mir leider nicht möglich, nähere Untersuchungen über das Oel betreffs Siedepunkt u. s. w. anzustellen.

Der Bitterstoff.

Bei der Darstellung des Reinharzes bemerkte ich, daſs die Fällungsflüssigkeit einen bitteren Geschmack bekommen hatte und folglich den Bitterstoff enthalten müsse. Die gelbe Flüssigkeit wurde filtriert und bis zu einem geringen Quantum eingedampft. Es ergab sich, daſs der Bitterstoff auch von Aether aufgenommen wurde und füglich wurde die gesamte nun dunkelgelb aussehende Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Wurde der Aether abdestilliert, so hinterblieb eine braune, im Licht rötlich durchscheinende schmierige Masse, welche intensiv bitter schmeckte. Dieselbe löste sich in Wasser, Alkohol und Aether. In dieser Form schien der Bitterstoff noch sehr unrein zu sein und alle beiläufig angestellten Versuche, denselben reiner zu bekommen, waren erfolglos. In Wasser gelöst, gab der möglichst gereinigte Bitterstoff folgende Reaktionen:

Lackmuspapier wurde gerötet
Eisenchlorid verursachte eine braune, trübe Fällung.
Tanninlösung „ „ violetgraue „
Kaliumkarbonat „ „ flockig weiſse „
Essigsaures Blei „ „ gelbe, trübe „

Durch letztere Reaktion veranlaſst, fällte ich einen Teil der in Wasser gelösten Substanz mit Bleiacetatlösung. Der Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, in Alkohol suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Blei entfernt. Nachdem das Filtrat vom überschüssigen H_2S befreit war, wurde die gelbliche Lösung an einen kühlen Ort bei Seite gestellt. Nach einiger Zeit war jedoch nur ein schmieriger Rückstand zu konstatieren, Wenn ich bei dem eben beschriebenen Verfahren das Blei nicht durch Schwefelwasserstoff, sondern durch verdünnte Schwefelsäure entfernte und den Ueberschuſs der Schwefelsäure mit Chlorbaryum abstumpfte, erhielt ich dasselbe Resultat.

Nach längerem Stehen schied sich bei einem anderen Versuch der Bitterstoff aus wässeriger Lösung an den Rändern des Gefäſses krustenförmig ab. Getrocknet und zerrieben, erhielt ich so ein hellgelbes, stark bitter schmeckendes Pulver, welches aber ebenfalls nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Da mir noch etwas Material zur Verfügung stand, so versuchte ich, ob der Körper vielleicht zur Klasse der Glykoside gehöre und erhitzte denselben eine Zeitlang mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Dampfbade. Es war jedoch eine Spaltung nicht eingetreten, da ich Traubenzucker nicht nachweisen konnte.

Mit konz. Salpetersäure erhitzt löste sich der Bitterstoff unter Entwicklung von Stickoxyddämpfen zu einer tief gelben Flüssigkeit, worin sich Pikrinsäure nachweisen lieſs.

Eine Kalischmelze hatte ein negatives Resultat.

Wir aus obigem ersichtlich konnte ich den Bitterstoff als hellgelbes Pulver erhalten, jedoch war derselbe nicht analysenrein und unterblieb daher eine Elementaranalyse.

Nach den Untersuchungen von Tschirch und seinen Schülern sind Bitterstoffe ganz allgemeine Begleiter der Harze, bes. der Koniferenharze. Die Beziehungen der beiden Körperklassen zu einander sind aber noch nicht aufgeklärt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle einen Vergleich zu machen zwischen den aus dem Sandarac abgeschiedenen Säuren und einigen ebenfalls zum Teil gut untersuchten Harzsäuren der Koniferen, die ich hier zugleich mit aufführe.

Sylvinolsäure $C_{48} H_{36} O_8$ amorph (Maly)[1]).

Abietinsäure $C_{44} H_{64} O_5$ krystallinisch (Maly)[2]).

Succinoabietinsäure $C_{80} H_{120} O_5$ krystallinisch (Tschirch und Aweng)[3]).

Succinosylvinsäure $C_{24} H_{36} O_2$ amorph (Tschirch und Aweng)[4]).

Podocarpinsäure $C_{17} H_{22} O_3$ krystallinisch (Oudemans)[5]).

Sandaracolsäure $C_{45} H_{66} O_7$ krystallinisch (Tschirch und Balzer).

Callitrolsäure $C_{65} H_{84} O_8$ krystallinisch (Tschirch und Balzer).

Betrachtet man die Formeln dieser Säuren untereinander, so kommt die Sandaracolsäure der Abietinsäure in ihrer Formel, sowie in verschiedenen charakteristischen Eigenschaften am nächsten. Beide lassen sich schwer acetylieren und werden durch schmelzendes Kali, wie es scheint, nicht angegriffen. Die Sandaracolsäure unterscheidet sich von der Abietinsäure durch ein Mehr von $CH_2 OO$ und könnte man sie daher als eine Homodioxyabietinsäure bezeichnen.

Die erste Oxysäure aus einem Koniferenharz hat Oudemans erhalten, welcher die Podocarpinsäure aus dem Harz von Podocarpus cupressina darstellte und eingehend untersuchte. Ebenso ist die Abietinsäure durch die Versuche von Dietrich[6]) und Tschirch und Aweng[7]) als eine Oxysäure erkannt worden. Tschirch hat alsdann, gestützt auf Versuche, die er in Gemeinschaft mit Aweng angestellt hatte, die Vermutung aufgestellt, dafs die Koniferenharzsäuren sämtlich Oxysäuren sind[8]). Diese Hypothese hat durch die vorliegende Arbeit eine weitere Stütze erhalten, denn sowohl die Sandaracolsäure als auch die Callitrolsäure sind Oxysäuren.

---

[1]) Maly. Wiener Acad. Ber. 44. 121. Journ. pr. Chem. 86. 111.
[2]) Maly. Repert. Chem. pur 4. 443. Lieb. Kopp. 1861, 389.
[3]) Tschirch und Aweng. Ueber den Succinit. Archiv d. Pharmac. 1894. 660.
[4]) Tschirch und Aweng. Ueber den Succinit. Archiv d. Pharmac. 1894. 660.
[5]) Oudemans. Onderzoekingen over het Podocarpinzoor. Amsterdam 1873.
[6]) Dietrich. Etude comparée sur l'acide abiétique et l'acide pimarique. Inauguraldissertation. Bern 1883. S. 30.
[7]) Archiv der Pharmac. Ueber den Succinit. 1894. S. 660.
[8]) Pringsheim's Jahrbücher 1893. Band 25. S. 379. Sitzungsberichte der Wiener Naturforscherversammlung 1894. S. 555.

Botanischer Teil.

Zur Untersuchung gelangten Stücke, die ich der Liebenswürdigkeit des deutschen Vicekonsuls Herrn H. v. Maur verdanke, welcher mir frisches und gutes Material von Callitris quadrivalvis direkt aus Mogador (Marokko) zusandte und dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Bei einem etwa 2,5 mm dicken ganz jungen Sprosse, bei dem die sekundäre Rinde nur erst als schmaler Saum gebildet ist, laufen in der primären Rinde 2 Sekretkanäle, je einer an einer Seite entlang, mit den Insertionsstellen der Blätter alternierend. Die Gänge sind schizogen, wie bei allen Koniferen.[1])

Bei der weiteren Entwicklung des Sprosses vermehren sich die Kanäle der primären Rinde nur wenig. Bei einem Sproſs von etwa 4 mm waren im Umfang 4 Kanäle in der primären Rinde zu beobachten. Die Blattspuren sind in diesem Stadium noch deutlich erkennbar; sie verlaufen als zwei opponierte Bündel in der primären Rinde. In der sekundären Rinde sind in diesem Entwicklungsstadium entweder noch gar keine Sekretbehälter oder doch nur die ersten Anfangsstadien wahrnehmbar.

Im folgenden Stadium erscheint die primäre Rinde gebräunt und bereits partiell durch Borkenbildung abgeworfen. Die Sekretbehälter der primären Rinde werden natürlich samt den Blattspuren und den mechanischen Elementen mit abgeworfen.

In der sekundären Rinde, die durch radiale Reihen stark tangential gestreckter, isolierter, nicht zu Bündeln vereinigter, aber anastomosierender Bastfasern ein sehr charakteristisches Aussehen erhält, liegen nunmehr zahlreiche Sekretbehälter, 7 an der Zahl. Im Holzkörper sind auch in diesem Stadium keine Sekretbehälter gebildet.

Bei einem Zweige von 5,5 mm Dicke beträgt die Zahl der Sekretbehälter etwa 10. Da und dort sind in der stark gebräunten abschuppenden primären Rinde noch Kanäle zu beobachten.

Die Sekretgänge der sekundären Rinde haben an Weite zugenommen.

---

[1]) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie S. 479.

Parallel mit der fortschreitenden Borkebildung und Abstoßsung der äußeren Rindenpartien schreitet die Neubildung der sekundären Rinde und in ihr der Sekretbehälter fort. Nach und nach werden die äußeren Partien auch der sekundären Rinde durch Borkebildung abgestoßsen und mit diesen Partien der sekundären Rinde natürlich auch die Sekretbehälter und Bastfasern.

Bei einem 2,6 cm dicken Zweigstücke, welches ich ebenso wie das übrige Material Herrn v. Maur verdanke, zeigte sich eine 3,06 mm dicke sekundäre Rinde, von der 1,20 mm gebräunt waren; Borkebildung war reichlich eingetreten. Hier waren 3—4 unregelmäßsige Parallelreihen von Sekretgängen wahrzunehmen. Im Holzkörper waren auch in diesem Stadium keine Sekretbehälter zu beobachten.

Die sehr kleinen schuppenförmigen Blättchen wiesen keine Sekretbehälter auf.

Resultate.

Zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile wurden 100,0 g des Rohharzes in 2 kg 1 proz. KOH gelöst, sodann filtriert, um die Unreinigkeiten zu erhalten. Sodann wurde eine Trennung der beiden Säuren in der erwähnten Weise vorgenommen.

Ferner wurden Aschegehalt und Feuchtigkeit bestimmt.

Das Resultat ist folgendes:

Sandarac enthält:

85,00	Proz.	Sandaracolsäure (als Kalisalz aus der verdünnten alkalischen Lösung durch Zusatz von Stücken KOH abscheidbar),
10,00	„	Callitrolsäure (bleibt bei der Abscheidung des Kalisalzes der Sandaracolsäure als Kalisalz in Lösung),
0,56	„	Wasser,
0,10	„	Asche,
1,50	„	Unreinigkeiten,
2,84	„	Verlust (inkl. Bitterstoff und Oel, welche nicht quantitativ bestimmt wurden).
100,00	Proz.	

Die nähere Untersuchung der Bestandteile des Sandaracharzes hat folgende Resultate ergeben:

Von der Sandaracolsäure

$C_{45}H_{66}O_7 = C_{43}H_{61}O_3(OH)OCH_3(COOH)$

wurden folgende Derivate erhalten:

1. Acetylderivat $C_{45}H_{65}O_7CH_3CO$
2. Benzoylderivat $C_{45}H_{65}O_7C_6H_5CO$
3. Sandaracolsilber $C_{45}H_{65}AgO_7$
4. Sandaracolkupfer $C_{45}H_{64}CuO_7$

Die Zinkstaubdestillation liefert neben phenol- und kresolartigen Bestandteilen, hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe, von denen Benzol und Toluol isoliert wurden.

Schmelzendes Kali wirkt sehr schwer oder gar nicht ein.

Konz. Salpetersäure bildet aus der Säure Pikrin- und Oxalsäure, verdünnte Salpetersäure nur Pikrinsäure. Gleichzeitig wird die Säure oxydiert.

Konz. Schwefelsäure sulfoniert die Substanz.

Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch resultiert ein in seinen Löslichkeitsverhältnissen ganz anderes Produkt.

Durch Destillation mit Jodwasserstoffsäure wurde eine Oxymethylgruppe nachgewiesen.

Von der Callitrolsäure $C_{65}H_{84}O_8$ wurde dargestellt:

das Acetylderivat $C_{65}H_{83}O_8CH_3CO$

das Kupfersalz $C_{65}H_{82}CuO_8$

Die trockene Destillation des Harzes lieferte Essigsäure und wahrscheinlich Bernsteinsäure, sowie einen geringen Anteil einer nach Kampher riechenden Substanz.

Der Bitterstoff konnte als gelbes Pulver erhalten werden, jedoch nicht ganz rein.

Das ätherische Oel, welches ca. 0,5 Proz. im Harz enthalten ist, wurde nicht weiter untersucht.

Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.

Das Verhalten des Narkotins und Papaverins bei dem Stas-Otto'schen Verfahren der Ausmittelung der Alkaloide.

Von Robert Otto.

(Eingegangen am 31. III. 1896.)

Bei dem Stas-Otto'schen Verfahren der Ausmittelung der Alkaloide für forensische Zwecke wird bekanntlich das verdächtige Objekt mit weinsäurehaltigem Alkohol und die aus diesem Auszuge sich schließlich ergebende wässrige Flüssigkeit zunächst in saurem Zustande mit Aether ausgeschüttelt, zur Entnahme von Colchicin, auch Digitatin, Pikrotoxin und Cantharidin. Nun hatte ich in dem Nachtrage zur 6. Auflage meiner „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und Erkennungder Blutflecken", auf Seite 252 angegeben, daß auch das Papaverin zu den Alkaloiden zu rechnen sei, die aus weinsaurer Lösung in beachtenswerter Menge in den Aether eingingen. Das geschah unter Hinweis auf kurz dargelegte Versuche, die einer meiner damaligen Assistenten — Herr Reuſs — unter Benutzung eines Präparates angestellt hatte, welches von Gehe & Co. bezogen war. Mit der Ausarbeitung einer neuen Auflage jenes kleinen Werkes beschäftigt, schien es mir angezeigt, durch weitere Versuche die Richtigkeit der früheren Versuchsergebnisse von Neuem festzustellen. Dabei ergab sich, daß das zu den ersten Versuchen benutzte, von Gehe & Co. bezogene Alkaloid, dessen Rest, sorgfältig bezeichnet, sich noch in der Präparatensammlung des Laboratoriums befand, kein Papaverin war, sondern wesentlich aus Narkotin bestand, und daß diese Base in der That ihrer weinsauren Lösung in beachtenswerter Menge durch Aether entnommen wird, während das Papaverin unter diesen Umständen kaum in den Aether eingeht.

Die neuen Versuche, über die ich im Folgenden kurz berichten will, hat auf meine Veranlassung Herr stud. pharm. G. Nehry aus Aschersleben ausgeführt.

I. Versuche mit Narkotin.

1. 0,2 g Narkotin, dessen Identität durch Bestimmung des Schmelzpunktes und durch sein Verhalten gegen die bekannten Reaktionen unzweifelhaft festgestellt war, wurden unter Zusatz von 20 Tropfen einer wässrigen Lösung von Weinsäure (etwa 0,2 g der Säure enthaltend) in 20 ccm Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde 3 mal mit je 25 ccm alkoholfreien Aethers geschüttelt. Es gingen ein in

die 1. Ausschüttelung 0,0143 g Narkotin,
„ 2. „ 0,0108 „ ,
„ 3. „ 0,0102 „ .

Dann wurde die rückständige saure wässrige Flüssigkeit mit Kalilauge deutlich alkalisch gemacht und abermals 3 mal mit je 25 ccm Aether ausgeschüttelt. Es enthielt

die 1. Ausschüttelung 0,1167 g Narkotin,
„ 2. „ 0,0340 „ ,
„ 3. „ 0,0100 „ .

Im Ganzen wurden hiernach von den angewandten 0,2 g der Base 0,196 g wieder erhalten; von diesen waren aus der sauren Lösung 0,0353 g, also ein beachtenswerter Teil (etwa 18 Proz.), in den Aether eingegangen.

2. Bei einem 2. Versuche, der mit dem alten Narkotin, dem vermeintlichen Papaverin, angestellt wurde, gelangten 0,2 g der Base unter Zusatz von 0,2 g Weinsäure zur Lösung in 20 ccm Wasser. Die Lösung wurde wiederum dreimal hintereinander mit je 25 ccm Aether geschüttelt. Es gingen ein in

die 1. Ausschüttelung 0,0121 g Narkotin,
„ 2. „ 0,0043 „ „ ,
„ 3. „ 0,0042 „ „ ,

zusammen 0,0206 g oder beiläufig 10 Proz. der Base.

3. Bei dem 3. Versuche, zu dem wiederum das alte Narkotin diente, wurden 0,1 g des Präparates unter Zusatz von 0,2 g Weinsäure in 20 ccm Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde mit Aether wie bei den früheren Versuchen ausgeschüttelt. Es gingen ein in

die 1. Ausschüttelung 0,0062 g Narkotin,
„ 2. „ 0,0033 „ „ ,
„ 3. „ 0,0026 „ „ ,

zusammen 0,0121 oder beiläufig wiederum 10 Proz. der Base.

4. Um zu entscheiden, ob der Grad der Verdünnung der Tartratlösung von Einfluſs auf die Menge des in Aether eingehenden

Alkaloides sei, wurde eine unter Zusatz von 0,2 g Weinsäure bereitete Lösung von 0,2 g Narkotin in 100 ccm Wasser wie bei den früheren Versuchen mit Aether behandelt. Es gingen ein in

die 1. Ausschüttelung 0,0127 g Narkotin,
„ 2. „ 0,0045 „ „ ,
„ 3. „ 0,0043 „ „ ,

zusammen 0,0215 g oder 10,7 Proz.

Diesen Versuchsergebnissen gegenüber wird man bei dem Stas-Otto'schen Verfahren einen Teil des Narkotins immer schon in dem Rückstande zu suchen haben, der sich bei dem Verdunsten des ätherischen Auszuges aus der weinsauren wässerigen Lösung ergiebt, neben Colchicin, Digitalin u. a. m.

Das hier in Rede stehende Verhalten des Narkotins kann füglich nicht Wunder nehmen, wenn man berücksichtigt, daſs die Verbindung nur eine schwache Base darstellt, deren Salze mit schwächeren Säuren — wie längst bekannt — schon durch viel Wasser, die mit flüchtigen Säuren beim Eindampfen ihrer Lösungen unter Abscheidung des Alkaloides zerlegt werden. Was der Aether bei den erörterten Versuchen der Lösung des weinsauren Salzes der Base entzog, war im Einklange hiermit die freie, in Wasser sich kaum lösende, aber in säurehaltigem Wasser auflösliche Base.

Mit den beregten Eigenschaften der Salze des Narkotins harmoniert endlich auch, daſs einer schwefelsauren Lösung Aether nur ganz geringe Mengen der Base entzog.

Der unter Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure (1 : 5) bereiteten Lösung von 0,2 g Narkotin in 20 ccm Wasser entnahmen 25 ccm Aether nicht ganz 2 mg, die weiteren Ausschüttelungen keine wägbare Menge der Base.

II. Versuche mit Papaverin.

0,2 g von E. Merck bezogenen Papaverins, dessen Identität durch den Schmelzpunkt und die bekannten Reaktionen festgestellt war, lieſs ich in 20 ccm Wasser unter Zusatz von etwa 0,2 g Weinsäure aufnehmen und die Flüssigkeit dreimal nacheinander mit je 25 ccm Aether ausschütteln.

Es enthielt die 1. Ausschüttelung 0,004 g Papaverin,
„ „ „ 2. „ 0,002 „ „ ,
„ „ „ 3. „ 0,002 „ „ .

In den Aether eingegangen waren hiernach nur 4,0 Proz. der Base.

Nun wurde die rückständige Lösung mit Kalilauge übersättigt und dreimal mit je 25 ccm Aether geschüttelt. Aufgenommen hatten

die ersten 25 ccm 0,0565 g Papaverin,
„ zweiten „ 0,0450 „ „ ,
„ dritten „ 0,0215 „ „ .

Es waren hiernach der alkalischen Flüssigkeit zusammen 0,123 g oder etwa nur 60 Proz. der ursprünglich vorhandenen Base entzogen worden.

Bei einem zweiten, unter ganz gleichen Bedingungen angestellten Versuche wanderten aus der sauren Lösung in den Aether ein bezw. 0,0025. 0,0022 und 0,0022 g der Base, demnach etwa 3,5 Proz., aus der dann alkalisch gemachten Flüssigkeit bezw. 0,062, 0,018 (?) und 0,0588 g, demnach etwa 70 Proz. des Alkaloides.

Einer schwefelsauren wässerigen Lösung von Papaverin entzieht Aether nur ganz minimale Mengen der Base.

0,2 g derselben liefs ich in 20 ccm Wasser unter Zusatz von 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) lösen und die Lösung dreimal mit je 25 ccm Aether schütteln. Nur in die erste Ausschüttelung war eine sehr geringe Menge des Alkaloides — 1,5 mg — eingegangen, die anderen Ausschüttelungen hinterliefsen beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand.

Was Aether der weinsauren, wie der schwefelsauren Lösung des Papaverins entzog, war die freie Base. Der Verdunstungsrückstand war in kaltem Wasser nicht löslich, löste sich aber leicht in säurehaltigem Wasser auf.

Diese Versuche ergeben, dafs bei dem Stas-Otto'schen Verfahren der Ausmittelung der Alkaloide nur sehr geringe Mengen von Papaverin aus der sauren Lösung, neben Colchicin u. s. w. in den Aether eingehen, lassen aber auch erkennen, dafs der Aether das Alkaloid aus alkalischer Flüssigkeit nicht gerade leicht aufnimmt. Es ist demnach angezeigt, wenn es sich um die Abscheidung des Papaverins handelt, reichliche Mengen von Aether anzuwenden oder statt desselben eine andere, geeignetere Ausschüttelflüssigkeit. Ich empfehle dazu das Chloroform.

Es ist übrigens längst bekannt, dafs Papaverin in Aether schwer löslich ist. In Schmidt's Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie finde ich angegeben, dafs 1 Tl. Papaverin erst in 258 Tln. Aether bei 10° löslich sein solle.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co., Leipzig.

Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Oele. Ueber Palmarosaöl.

Von Eduard Gildemeister und Karl Stephan.

(Eingegangen den 22. III. 1896.)

Das Palmarosaöl, auch indisches Grasöl, Rusaöl, indisches oder türkisches Geraniumöl genannt, ist das Oel der Blätter von *Andropogon Schoenanthus L.* (Familie der Gramineae). Die Bezeichnung türkisches Geraniumöl, die man jetzt wohl wegen ihrer Unrichtigkeit ziemlich allgemein fallengelassen hat, stammt aus früherer Zeit, wo das Oel noch über Konstantinopel auf den europäischen Markt kam. Von Bombay aus ging es zu Schiff nach den Häfen des roten Meeres und gelangte von diesen auf dem Landweg über Arabien nach Konstantinopel, wo es, nachdem es auf besondere Weise präpariert ist, im grofsen Mafsstabe zur Verfälschung des Rosenöls dient.

Das für den deutschen Konsum bestimmte Oel wird jetzt teilweise aus Bombay direkt nach Deutschland gebracht, während ein anderer Teil seinen Weg noch über London nimmt.

Das Palmarosaöl kommt in runden, flachen, mit einem Netzwerk von starken Stricken umflochtenen Gefäfsen aus verzinntem Kupfer in den Handel. Ihr Durchmesser beträgt ca. 70 cm, bei 35—50 cm Höhe, ihr Inhalt ungefähr 100—120 Kilo.

Die Beschreibung der Gewinnung des Oels entnehmen wir der ausgezeichneten Pharmacographia indica von Dymock, Warden und Hooper[1]).

„Die Oel-Destillateure in Kandesh[2]) nennen das Gras *(Andropogon Schoenanthus L.)*, welches im jungen Zustande eine bläulich weifse Farbe besitzt, *„Motiya"*; bei der Reife ist es rot und heifst dann *„Sonfiya"*. Das aus dem jungen Grase gewonnene Oel hat einen feineren Geruch als das aus reifem Grase dargestellte.

---

[1]) Part. VI. p. 558.
[2]) Präsidentschaft Bombay.

Gewöhnlich wird das Motiyaöl mit der zweiten Sorte gemischt, weil dieses allein auf dem europäischen Markte keinen guten Preis holen würde. Das Gras wächst wild an freien Anhöhen in West-Kandesh, besonders in Akráni. Der ursprüngliche Sitz der Destillation war Pimpalner, da aber grofse Nachfrage nach dem Oele herrscht, so hat sich die Fabrikation neuerdings nach Nandurbár, Sháháda und Talodo ausgebreitet. Die Destillateure sind Muselmänner, die gegen Ende der Regenzeit, ungefähr im September, das Gras von den Bhils (eingeborene Völkerschaft) aufkaufen. Am Ufer eines Baches, wo es genug Holz und Wasser giebt, wird ein Herd hergestellt, indem ein 4 Fufs langes, 2 Fufs breites und $2^1/_2$ Fufs tiefes Loch ausgegraben wird. Darüber wird eine kupferne oder eiserne Blase gesetzt. Nachdem sie mit zerschnittenem Grase bis zum Rande angefüllt ist, wird die Blase nach Zugabe des nötigen Quantums Wasser mit einer eisernen oder kupfernen Platte verschlossen und mit einem Teig von Udid-Mehl *(Phaseolus Mungo L.)* verdichtet. In einem Loch in diesem Deckel ist ein Bambusrohr mit Hilfe eines Tuchlappens eingekittet und aufserdem mit Seilen befestigt. Es führt in eine zweite geschlossene Blase, die bis zum Halse in fliefsendem Wasser steht. In dieser kondensiert sich der Dampf aus der ersten Blase. Wenn sie voll ist, wird das Rohr vorsichtig entfernt und ihr Inhalt in ein ähnliches Gefäfs geschüttet. Das auf der Oberfläche schwimmende Oel wird abgeschöpft, während das Destillationswasser wieder zu frischem Grase in die erste Blase zurückkommt.

Im Jahre 1879/80 war die Anzahl der aufgestellten Blasen 197, deren Produktion ungefähr 71 ctws (= ca. 3600 Kilo) betrug. Mehr als hundert Blasen sind allein in Nandurbár in Betrieb und der Vergröfserung der Produktion steht allein der Mangel an Gras im Wege. Das Oel wird in Schläuchen verpackt, auf Ochsen über den Kundaibári-Pass nach Surat gebracht, und gelangt von dort über Dhulia und Manmad nach Bombay."

Weiter wird erwähnt, dafs das meiste Oel des Handels durch die Destillateure selbst mehr oder weniger mit Terpentinöl, Arachisöl, Rapsöl oder Leinöl verfälscht wird.

Um die Eigenschaften des echten Oels kennen zu lernen, destillierte einer der Verfasser der Pharmacographia indica selbst

das Gras von *Andropogon Schoenanthus*. Aus 373 Pfund Gras erhielt er 1 Pfund $5^1/_2$ Unzen Oel (= 0,36 Proz.), welches optisch stark aktiv war und bei 100 mm Röhrenlänge 39° nach rechts drehte. Von mehreren auf ihr Rotationsvermögen untersuchten Handelsölen wies eins einen Drehungswinkel von + 13° auf, während die übrigen fast inaktiv waren.

In der älteren Litteratur finden sich über Palmarosaöl oder das indische Grasöl vielfach sowohl über die botanische Abstammung, wie über die physikalischen Eigenschaften so widersprechende Angaben, dafs es in einzelnen Fällen zweifelhaft bleiben mufs, ob die Untersuchung wirklich mit Palmarosaöl ausgeführt worden ist, oder ob nur verfälschte Oele vorgelegen haben.

So berichtet Stenhouse[1]) über ostindisches Grasöl von *Andropogon Ivarancusa*. Sein Geruch war dem Rosenöl, der Geschmack dem Citronenöl ähnlich. Bei der Destillation blieb das Thermometer bei 160° einige Zeit stationär. Die Analyse dieser Fraktion stimmte auf einen Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$. Da nun *Andropogon Ivarancusa Roxb.* mit *Andropogon Nardus L.*, von dem das Citronellöl gewonnen wird, synonym ist, und da aufserdem in diesem Oel ein Terpen vom Siedepunkt 160°, das Camphen[2]) vorkommt, so ist es wahrscheinlich, dafs das untersuchte Oel nicht Palmarosaöl, sondern Citronellöl war.

Gladstone[3]) beschreibt später ein indisches Geraniumöl, von dem er glaubte, dafs es mit dem ostindischen Grasöl von *Andropogon Ivarancusa* identisch war. Es enthielt nach seiner Angabe mehrere durch Destillation kaum zu trennende Körper. Sein spezifisches Gewicht war 0,9043 bei 21,5° und sein Drehungswinkel bei einer 10 Zoll langen Röhre — 4°.

Da das hohe spezifische Gewicht verdächtig ist, so kann man annehmen, dafs dieses Oel verfälscht war.

Die erste ausführliche Untersuchung, die aus einwurfsfreiem Material ausgeführt wurde, rührt von Jacobsen[4]) her. Dieser

---

1) Liebig's Annalen 50, 157.
2) Bertram & Walbaum, Journal für praktische Chemie N. F. 49, 16.
3) Jahresbericht für Chemie 1863, 546.
4) Liebig's Annalen 157 (1871), 232.

stellte fest, daſs die gröſste Menge des Oels aus einem bei 232 bis 233° siedenden Alkohol $C_{10}H_{18}O$ besteht, den er den Namen Geraniol gab. Er beschreibt die Eigenschaft des Geraniols, mit Chlorcalcium eine feste, durch Wasser wieder leicht in seine Bestandteile zerlegbare Verbindung einzugehen.[1]) Bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid lieferte ihm das Geraniol einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das Geranien. Wie sich aber später herausstellte, ist dieser Körper nicht einheitlich, sondern besteht aus einem aliphatischen Terpen [2]), aus Terpinen [3]) und aus Dipenten [4]).

Die Richtigkeit des wichtigsten Ergebnisses dieser Arbeit, daſs den Hauptbestandteil des Palmarosaöls ein Alkohol der Formel $C_{10}H_{18}O$ bildet, wurde von Semmler [5]) bestätigt. Durch das chemische Verhalten sowie durch das Molekularbrechungsvermögen des Geraniols kam dieser Forscher zu dem für die Erkenntnis der chemischen Konstitution äuſserst wichtigen Schluſs, daſs dieser Körper unter die aliphatischen Verbindungen eingereiht werden müsse.

Weitere das Geraniol betreffende Litteraturangaben finden sich in einer kürzlich im Journal für praktische Chemie N. F. 53 (1896) 225 erschienenen Abhandlung von J. Bertram und E. Gildemeister zusammengestellt.

Aus den angeführten Arbeiten ist zu ersehen, daſs bei den bisherigen Untersuchungen des Palmarosaöls nur das Geraniol berücksichtigt worden ist. Da aber das Palmarosaöl nicht ausschlieſslich aus Geraniol besteht, so sahen wir uns schon wegen der praktischen Untersuchung der Handelsöle veranlaſst, auf die Nebenbestandteile unser Augenmerk zu richten.

Aber auch auf die physikalischen Eigenschaften des Palmarosaöls wollen wir etwas näher eingehen, da diese bei der Beurteilung der Reinheit der Handelsöle brauchbare Anhaltspunkte geben.

---

[1]) Die Entdeckung dieser Verbindung rührt jedoch nicht von Jacobsen her, denn wir finden sie schon 1867 von Baur, welcher die Präparierung des Palmarosaöls zur Rosenölverfälschung beschreibt, erwähnt. (Pharm. Jahresbericht 1867, 350.)

[2]) Semmler. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 683.

[3]) Bertram und Gildemeister. Journ. f. pr. Chem. N. F. 49 (1894), 194.

[4]) Bertram und Gildemeister. Journ. f. pr. Chem. N. F. 53 (1896), 237.

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1089.

Die Unterlagen, auf welche wir uns stützen, bilden die im Laufe der letzten Jahre im Laboratorium von Schimmel & Co. gemachten zahlreichen Beobachtungen.

Das spezifische Gewicht des Palmarosaöls liegt zwischen 0,888 und 0,896. Bei den mit Petroleum verfälschten Oelen lag es niedriger, bei denen mit Zusatz von fettem Oel etwas höher.

Gegen das polarisierte Licht war insofern das Verhalten ein wechselndes, als bei etwa der einen Hälfte der Oele schwache Linksdrehung, bei der anderen Hälfte schwache Rechtsdrehung und in einem Falle vollständige Inaktivität beobachtet wurde. Die Schwankungen waren aber sehr klein und lagen zwischen + 1° 40′ und — 1° 55′. Einer so hohen Drehung (+ 39°), wie sie in der Pharmacographia indica [1]) angegeben wird, sind wir niemals begegnet.

Ein gutes Kriterium für die Reinheit des Palmarosaöls ist seine Löslichkeit in 70 Proz. Alkohol. Die sämmtlichen Oele, auf welche sich die angeführten Daten über spezifisches Gewicht und Löslichkeit beziehen, lösten sich in 3 Teilen 70 volumprozentigem Alkohol klar auf. Die Lösung blieb auch vollkommen klar bei weiterem Zusatz von Alkohol derselben Stärke.

Durch diese Löslichkeitsprobe lassen sich fast alle hier in Betracht kommenden Fälschungen leicht erkennen.

Es haben sich so betrügerische Beimischungen von Gurjunbalsam oder Cedernöl, von Terpentinöl und von Cocosöl[2]) verraten. Auf letzteres wurde man dadurch zuerst aufmerksam, dafs der Inhalt der Gefäfse, die zur Winterszeit ankamen, zur Hälfte zu einer butterartigen Masse erstarrt war. Am beliebtesten ist gegenwärtig zweifelsohne die Verwendung von Mineral- oder Paraffinöl. Von fünf Proben Palmarosaöl, die den Londoner Docks entnommen waren, bestand eins zur Hälfte, ein anderes sogar zu neun zehnteln aus Paraffinöl, während die übrigen etwas geringere Mengen davon aufwiesen.

---

[1]) Auf Seite 561 des erwähnten Werkes wird ausgeführt, dafs das von Semmler (B. B. 23, 1098) untersuchte Oel 20° nach links gedreht hätte, und deshalb wohl verfälscht gewesen sei. Dieser Schlufs ist unberechtigt, da Semmler als Drehungswinkel nicht 20°, sondern 20′ angiebt.

[2]) Berichte von Schimmel & Co. April 1888, April 1889, 20, und Oktober 1890, 33.

Als Gingergrasöl kommt eine zweite Sorte Palmarosaöl in den Handel, die aber fast immer verfälscht ist. Ab und zu trifft man aber auch Gingergrasöle an, bei denen Verfälschungen nicht nachweisbar sind. Diese zeigen einen von Palmarosaöl etwas abweichenden Geruch, und bestehen vermutlich aus den weniger gut riechenden Fraktionen dieses Oels.

Das spezifische Gewicht eines derartigen unverdächtigen Oels war 0,897 b. 15°, sein Drehungswinkel (100 mm) — 2° 8′. Es löste sich in 70 proz. Alkohol klar auf. Mit Natriumnitrit und Eisessig gab das Oel eine schwache Phellandrenreaktion.

Bei einer Reihe von Palmarosaölen wurden die Verseifungszahlen[1]) bestimmt, welche zwischen 31 und 49 lagen.

Im Anschlufs an die Verseifungen wurden bei einzelnen Oelen auch quantitative Geraniolbestimmungen nach der mehrfach beschriebenen[2]) Acetylierungsmethode ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

Verseifungszahl des Oels	Verseifungszahl n. d. Acetylierung	Ester-Geraniol Proz.	Freies Geraniol Proz.	Gesamt-Geraniol Proz.
43	259	12,1	76,17	88,27
48,5	247,3	13,35	69,98	83,33
31,5	231,7	8,67	68,23	76,9
30,8	266,3	8,48	83,15	91,63

Da die Natur der als Ester vorhandenen Säuren noch ganz unbekannt war, erschien es wünschenswert, hierüber Aufklärung zu schaffen.

Zu dem Zwecke wurden 100 kg Palmarosaöl mit 5 kg Kali, die in 15 l Spiritus gelöst waren, längere Zeit am Rückflufskühler erhitzt. Die nach Zusatz von Wasser abgezogene alkalische Flüssigkeit wurde zur Entfernung der beigemengten Spuren von Oel durch ein nasses Filter filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und so lange mit Wasserdampf destilliert, als das Destillat noch saure Reaktion zeigte. Die mit Soda neutralisierten Destillationswässer wurden dann auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert

---

[1]) Kremel hat bereits im Jahre 1888 Verseifungen von Palmarosaöl ausgeführt. Pharmazeutische Post 21, 823.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 64. Bertram und Gildemeister. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 49 (1894) 188

und durch Ausschütteln mit Aether erschöpft. Die nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibenden Fettsäuren wurden der fraktionierten Destillation unterworfen, und zwar wurden die niedriger siedenden Anteile bei gewöhnlichem Lufdruck, die höheren im Vakuum überdestilliert.

Nach mehrmaligem Fraktionieren über freiem Feuer gelangten wir zu folgenden Fraktionen:

1. 101—105°. 2. 105—115°. 3. 115—125° 4. 125—130°.

Da die erste, die gröſste von allen, den Siedepunkt der Ameisensäure besaſs, so wurde auf diese geprüft. Ameisensäure war jedoch nicht nachweisbar, da Silberlösung nicht reduziert wurde. Es entstand vielmehr ein schön in Nadeln krystallisierendes Silbersalz, welches sich bei der Analyse als essigsaures Silber erwies.

1. 0,4056 g Silbersalz gab 0,2619 g Ag.
2. 0,4785 „ „ „ 0,3080 „ „

Berechnet für:	Gefunden:
$CH_3COO Ag$	1. 64,54 Proz. Ag.
64,69 Proz. Ag	2 64,37 „ „

Fraktion 1 bestand also aus einer wässerigen Essigsäure, deren Gehalt durch Titrieren zu 41,9 Proz. ermittelt wurde.

Alle bei Luftdruck höher als 125° siedenden Anteile wurden wiederholt im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge sammelte sich (12 mm Druck) bei 100° an und so wurde schlieſslich ein ziemliches Quantum eines zwischen 98 und 102° übergehenden Oels aufgefangen. Bei Luftdruck siedete dieses von 199 bis 207°, besaſs bei 15° ein spez. Gewicht von 0,935, bei 20° von 0,931 und verhielt sich inaktiv gegen das polarisierte Licht.

Bei nochmaligem Destillieren wurde das Meiste zwischen 205 und 206° aufgefangen.

Diese Fraktion erstarrte bei längerem Verweilen im Kältegemisch, um bei einer etwas unter 0° liegenden Temperatur wieder zu schmelzen. Ueber die Zusammensetzung dieser Säure gab das Silbersalz Auskunft.

1. 0,3013 g Silbersalz gab 0,1460 g Ag,
2. 0,3188 „ „ „ 0,1539 „ Ag.

Das aus den Mutterlaugen dieses Salzes durch Eindampfen und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gewonnene Silbersalz

zeigte dieselbe Zusammensetzung wie das zuerst auskrystallisierte, woraus hervorgeht, dafs die zwischen 205 und 206° siedende Fraktion aus einer einzigen Säure besteht.

3. 0,3172 g Silbersalz gab 0,1540 g Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_{11}O_2Ag$	Prozent Ag
48,43 Proz. Ag	1. 48,45. 2. 48,28. 3. 48,55.

Ein Teil der Fraktion wurde mit $^1/_2$ N. KOH titriert. Als Indikator diente Phenolphtaleïn.

1.	0,9094 g	Säure verbrauchte	15,55 ccm $^1/_2$N. KOH	= 47,87	Proz. KOH
2.	1,0788 „	„ „	18,55 „ „ „	= 48,14	„ „
3.	1,0137 „	„ „	17,30 „ „ „	= 47,78	„ „

Berechnet für:

Valeriansäure	Capronsäure	Heptylsäure
$C_5H_{10}O_2$	$C_6H_{12}O_2$	$C_7H_{14}O_2$
54,90 Proz. KOH	48,27 Proz. KOH	43,07 Proz. KOH

Wie aus der Bestimmung des Silbersalzes sowie aus dem Verbrauch von Kali bei der Titration hervorgeht, liegt hier eine Capronsäure vor.

Von den acht der Theorie nach möglichen Capronsäuren sind sechs bekannt. Die Eigenschaften unserer Säure, Siedepunkt, spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen stimmen mit denen der normalen Capronsäure gut überein.

Lieben und Rossi[1]) geben als Siedepunkt der Normal-Capronsäure 204,5—205°, als spezifisches Gewicht 0,9294 bei 20°, Lieben[2]) als Siedepunkt 205° und als spezifisches Gewicht 0,928 bei 20° an. Nach Fittig[3]) siedet diese Säure bei 204—205° und schmilzt bei — 1,5°. Auch mit den Angaben von Anschütz[4]), welcher als Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck 205,7°, bei 10 mm Druck 99° und 20 mm 111,1° anführt, stehen unsere Ermittelungen in guter Uebereinstimmung.

Zur weiteren Identifizierung wurde noch der Aethyläther der Säure dargestellt und dessen Siedepunkt bei 165—168° gefunden. Nach Lieben[5]) liegt sein Siedepunkt bei 167,3°.

---

[1]) Liebig's Annalen 159, 75.
[2]) Ebendaselbst 170, 89.
[3]) Ebendaselbst 200, 49.
[4]) Anschütz, Die Destillation unter vermindertem Druck, II. Aufl., Seite 55.
[5]) l. c. Seite 93.

Die zweite im Palmarosaöl vorhandene Säure ist also Normal-Capronsäure.

Was die Mengenverhältnisse der beiden Säuren anbetrifft, so sind diese nach ungefährer Schätzung zu gleichen Teilen zugegen.

Andere Säuren scheint das Palmarosaöl nicht zu enthalten. Die zwischen Essigsäure und Capronsäure liegenden Fraktionen waren ganz unbedeutend und verminderten sich bei jeder folgenden Fraktionierung.

Terpen des Palmarosaöls.

Bei der Rektifikation des durch Verseifen von dem Ester befreiten Palmarosaöls wurde der Vorlauf, der ein bedeutend niedrigeres spezifisches Gewicht als der übrige Teil hatte und etwa 1 Prozent des in Arbeit genommenen Oels ausmachte, getrennt aufgefangen und wiederholt über freiem Feuer fraktioniert.

Unter 174° ging nur sehr wenig Oel über. Der bei weitem gröſste Teil siedete ziemlich konstant zwischen 174 und 176°. Das spezifische Gewicht dieser Fraktion betrug 0,8475 bei 15°, der Drehungswinkel (100 mm) + 3° 49.

Durch Bromieren in Eisessig nach der bekannten Wallach'schen Vorschrift wurde in guter Ausbeute ein Tetrabromid von dem für Dipententetrabromid charakteristischen Schmelzpunkt 125° gewonnen.

Zur weiteren Kennzeichnung des Dipentens wurde das bei 104° schmelzende Nitrosochlorid dargestellt, aus welchem durch Umsetzung mit Benzylamin[1]) das Dipentennitrolbenzylamin vom Schmelzpunkt 109—110° erhalten wurde.

Es wurde hierbei noch eine besondere Beobachtung gemacht. Als bei der ersten Darstellung die alkoholische Lösung des Nitrosochlorids mit der Benzylaminbase längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bildete sich keine Spur der Benzylaminverbindung. Es wurde vielmehr ein bei 93° schmelzender Körper in groſsen Krystallen erhalten, welcher sich als inaktives Carvoxim herausstellte. Das Benzylamin hatte durch die längere Erwärmung ebenso gewirkt, wie das von Wallach für Kali beschrieben worden ist.

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 252, 126.

Die Prüfung auf Phellandren und Terpinen gab negative Resultate.

Die Fraktion 174—176°, ihrer Menge nach etwa 2 ccm betragend, besaſs einen ausgesprochenen Geruch nach Methylheptenon. Die Versuche, dieses Keton mit Natriumbisulfit oder Semicarbazid zu isolieren schlugen jedoch fehl.

Faſst man das Resultat dieser Untersuchung zusammen, so ist durch dieselbe dargethan, daſs im Palmarosaöl ca. 1 Proz. Dipenten sowie wahrscheinlich Spuren von Methylheptenon zugegen sind. Auſserdem enthält das Oel 12—20 Proz. Ester und zwar zu etwa gleichen Aeilen Ester der Essigsäure und Normal-Capronsäure. Da bis jetzt im Palmarosaöl andere alkoholische Bestandteile als Geraniol nicht nachgewiesen sind, so muſs angenommen werden, daſs die genannten Säuren als Geraniol-Ester in dem Oele vorhanden sind.

Leipzig, im März 1896.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts der Akademie Münster i. W.

Beitrag zur Kenntnis der Ferricyansalze und ihrer Anwendung als Oxydationsmittel.

Von Georg Kaſsner.

(Eingegangen den 29. III. 1896.)

Bei Versuchen, die ich anstellte, um die mit Kaliumhydrat versetzte Lösung der Ferricyansalze, und zwar vorzugsweise die des Kaliumsalzes $Fe(CN)_6K_3$ zu Zwecken der Oxydation zu benutzen, war es mir wiederholt aufgefallen, daſs mit dem Oxydationsvorgange eigentümliche dunkele Färbungen der Flüssigkeit verbunden waren.

Insbesondere werden derartige Färbungen sichtbar, wenn man eine an und für sich wenig gefärbte organische Substanz der Oxydation mit kalter Ferricyankalium-Lösung unterwirft und wenn das Produkt der Oxydation selbst ungefärbt ist. So z. B., wenn man rohe Leinen- oder Baumwollenfaser mit der alkalischen Flüssigkeit in der Kälte behandelt, um sie zu entfärben, was bei Beobachtung der erforderlichen Bedingungen nach meinen Er-

fahrungen [1]) in der That recht gut gelingt, wenn auch gelindes Erwärmen schneller zum Ziele führt.

Aufser zu Bleichzwecken verwendet man auch in der synthetischen organischen [2]) Chemie vielfach die alkalische Ferricyansalzlösung, um von ihrer kräftig oxydierenden Wirkung Gebrauch zu machen, und neuerdings hat Dr. Anton Baumann [3]) das rote Blutlaugensalz sogar den Zwecken der analytischen Chemie nutzbar gemacht und auf seine oxydierende Kraft sehr beachtenswerte gasvolumetrische Bestimmungen der Alkalien, arsenigen Säure, schwefligen Säure, Sulfite u. s. w. gegründet.

Diese und andere mannigfachen nützlichen Verwendungen der Ferricyansalze, welche sich wohl noch erheblich vermehren lassen dürften, wenn man letztere vermöge der ohne Substanzverlust durchführbaren Regenerierbarkeit mittels aufgeschlossenen Calciumplumbats wird wohlfeiler darstellen [4]) und regenerieren können, liefsen es mir nun angemessen erscheinen, der Frage ihrer Wirkungsweise bei dem Oxydationsvorgange einige Aufmerksamkeit zu schenken und denselben, wenn möglich, in seinen einzelnen Phasen und Bedingungen festzustellen. Hierzu schien mir nun die weitere Verfolgung und Ergründung der oben erwähnten dunklen Färbungen besonders geeignet zu sein.

Dafs der aktive Sauerstoff durch Spaltung des Aetzkalis, wie ich früher [5]) angenommen hatte, entstehen sollte, war mir neuerdings mehr als zweifelhaft geworden.

Als ich das erste Mal die erwähnten dunklen Farbentönewahrnahm, glaubte ich, dafs es sich um gefärbte Verbindungen der organischen Farbstoffe (z. B. der Leinenfaser) mit Ferricyankalium handele.

---

[1]) Romen's Journal für Textilindustrie, Jahrgang 1890, „Ein neues Bleichverfahren."

[2]) Vergl. z. B Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, Band 15, S. 57, Bd. 16, S 53, Bd. 16, S. 2296 u. s. w.

[3]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1892, S. 113.

[4]) In dem vom Verf. geleiteten Unterrichts-Laboratorium wird schon seit längerer Zeit alljährlich für Zwecke der Vorlesung und Uebung in der Darstellung von chemischen Präparaten das Ferricyankalium mittels aufgeschlossenen Calciumplumbats dargestellt und dabei nicht nur ein schön krystallisierendes, sondern ein auch in der Farbe von dem käuflichen oder dem nach dem Chlorverfahren gewonnenen Salze vorteilhaft abstechendes Präparat erhalten.

[5]) Archiv der Pharmacie, Bd. 228, S. 184.

Aber diese Annahme wurde sofort hinfällig, als ich auch bei solchen organischen Stoffen, welche für sich ungefärbt sind und auch gar kein gefärbtes Oxydationsprodukt erwarten liefsen, z. B. bei Anwendung von Methylalkohol dieselben tiefen Färbungen beobachtete.

Es blieb daher nur die Vermutung, dafs die dunklen Färbungen auf einen inneren Vorgang in der Ferricyankalium-Lösung selbst zurückzuführen seien und dafs dieselben mit der Oxydation und Uebertragung des Sauerstoffs an die oxydable Substanz zusammenhingen. Weitere Beobachtungen haben diese Vermutung in der That bestätigt.

Zunächst mufste es auffallen, dafs sich auf den mit dem Ferricyankalium-Bade behandelten festen Substanzen, z. B. Cellulosefasern, unter Umständen rostfarbene Schichten ablagerten. Es war nicht schwer, dieselben als Eisenhydroxyd zu erkennen.

Aus diesem Vorkommen mufs man schliefsen, dafs bei der Oxydationswirkung der Ferricyansalze zuweilen eine partielle Abspaltung und Abscheidung von Eisenoxyd stattfindet. Da nun die Abscheidung des Eisenhydroxyds nur auf Kosten des Ferricyansalzes erfolgt sein konnte — das zugesetzte Kaliumhydrat war völlig eisenfrei — so galt es jetzt, die Bedingungen genau festzustellen, unter denen die Zersetzung jenes Salzes stattfindet und im Anschlufs daran Mittel ausfindig zu machen, welche die Zersetzung aufhalten oder verhindern. Denn es mufs für die kontinuierliche Verwendung der Ferricyansalzlösungen als Sauerstoffüberträger in dem von mir früher angegebenen Kreisprozesse [1]) ein Umstand von grofser Wichtigkeit sein, zu wissen, ob das Uebertragungsmittel des Sauerstoffs von den mit ihm in Berührung kommenden Chemikalien angegriffen wird, ob der Angriff auf einer Zerstörung des wirksamen Salzes beruht, wie hoch der Betrag dieser Zerstörung ist, welche Nebenprodukte entstehen und ob es möglich ist, eine etwaige schädliche Zersetzung aufzuhalten oder zu vermeiden.

Ich konnte nun feststellen, dafs die eben erwähnte Abscheidung von Eisenhydroxyd unterblieb, wenn die zu oxydierenden Stoffe (Methylalkohol, Leinen- und Baumwollenfaser u. s. w.) vollständig

---

[1]) Romen's Journal für Textilindustrie 1890, „Ein neues Bleichverfahren."

kalt mit der Ferricyansalzlösung in verschlossenem Gefäfs stehen gelassen wurden, dafs sie aber um so reichlicher erfolgte, je höher die Temperatur war, so dafs in der Siedehitze bereits nach wenigen Stunden rostfarbene Abscheidungen bemerkbar wurden.

Die Temperaturgrenze, von welcher ab eine deutliche Abscheidung von Eisenhydrat vor sich geht, liegt bei 60° C., so dafs sich also die für die praktische Anwendung des Ferricyankaliums erste und wichtigste Vorschrift ergiebt, Oxydationen mit diesem Salz nicht über 60° C. hinaus vorzunehmen. Freilich ist es richtig, dafs die Ferricyansalze in alkalischer Lösung um so kräftiger oxydierend wirken, je höher die Temperatur derselben ist, aber nach meinen Erfahrungen ist der Effekt der Oxydationen schliefslich derselbe, ob man sie bei 100° C. verlaufen läfst oder bei 60° C., wenn man auch in letzterem Falle etliche Stunden oder Tage (bei vegetabilischen Fasern) zugeben mufs. Ja auch in der Kälte ist die Oxydationswirkung eine vollkommene, nur erfordert sie hier viel längere Zeit.

In den für die Ermittelung der Einwirkung der Temperatur erforderlichen Versuchen war die alkalische Lösung von Ferricyankalium, welche im Liter 65,8 g $Fe(CN)_6K_3$ und 15,0 g käufliches Kaliumhydrat enthielt (theoretisch sind nach der Gleichung

$$2\,Fe(CN)_6K_3 + 2\,KOH = 2\,Fe(CN)_6K_4 + H_2O + O$$

nur 11,2 g KOH erforderlich), stets mit oxydierbaren Stoffen in Berührung gebracht worden.

Es entstand nun aber die Frage, wie sich diese alkalische Lösung für sich allein, d. h. ohne Zusatz sauerstoffabsorbierender Substanzen unter verschiedenen Temperaturbedingungen verhalten würde.

Wie zu erwarten war, ergaben die Versuche, dafs auch hier in der Kälte eine Einwirkung nicht stattfindet. Ja, eine fast zwei Jahre lang in gut verschlossener Flasche und im Dunkeln aufbewahrt gewesene Lösung von eben erwähntem Gehalt hatte ihren Titer nahezu unverändert erhalten.

Im Gegensatz hierzu wird die alkalische Lösung des roten Blutlaugensalzes beim Erhitzen zersetzt und zwar um so stärker, je höher die Erwärmung geht. Doch liegt auch hier die Grenze, von welcher ab die Abscheidung von Eisenhydroxyd wahrnehmbar wird, bei ca. 60° C.; so hatte eine permanent zwischen 60—70° C. stehen

gebliebene Lösung erst nach 12 Tagen eine geringe Abnahme des Ferricyansalzes erfahren, jedoch noch ohne deutliche Abscheidungen von Eisenhydrat. Wurde aber dieselbe Lösung gekocht, so konnten bereits nach kurzer Zeit Zersetzungserscheinungen wahrgenommen werden.

Das hier erwähnte Verhalten der alkalischen Lösungen des roten Blutlaugensalzes erinnert gewissermafsen an die Eigenschaften vieler Eisenoxydsalze, zumal solcher mit organischen Säuren, welche Salze, wie z. B. das basisch-essigsaure Eisenoxydsalz, bekanntlich auch in der Hitze unter Abscheidung unlöslichen Oxyds zersetzt werden und welche unter einer gewissen Temperaturstufe (zumeist 60° C.) völlig haltbar sind.

Aus folgenden Versuchen wird sich der Grad der Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen deutlich ergeben.

Versuch 1.

Es wurden 50 ccm einer Lösung, welche im Liter 65,8 g Ferricyankalium und 15 g Kaliumhydrat enthielt, am Rückflufskühler 8 Stunden lang im Sieden erhalten. Es erfolgte starke Abscheidung bräunlich glänzender Schuppen von Eisenhydroxyd.

Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durch ein trocknes Filter abfiltriert und der Filterrückstand für sich gut ausgewaschen; er wog nach dem Glühen 0,1105 g (Fe_2O_3). Hieraus berechnet sich ein Verlust von 0,45 g Ferricyankalium = 13,6 Proz. der angewandten Menge.

Das Filtrat vom Eisenhydrate zeigte starken Geruch nach Ammoniak; nebenbei aber wirkte es auf Guajac-Kupfer-Papier ein, enthielt also auch Blausäure, die beim schwachen Ansäuern schon durch den Geruch zu erkennen war. Es sind also Ammoniak und Blausäure neben Eisenhydrat, Spaltungsprodukte des Ferricyansalzes, wobei ersteres nach bekannten hydrolytischen Prozessen erst aus Blausäure hervorgegangen ist.

Nebenher enthielt die Lösung noch viel Ferrocyankalium. Die als ferneres hydrolytisches Produkt aus der gebildeten Blausäure entstandene Ameisensäure dürfte durch die kräftige Oxydationswirkung des Ferricyansalzes völlig zu Kohlensäure und Wasser zerstört worden sein. Ihr Nachweis wurde daher nicht erst versucht.

Obwohl eigentlich eine Bestimmung des Blausäuregehaltes wegen der sowieso stattfindenden Zersetzung derselben nicht von Wichtigkeit ist — der Grad der Zersetzung des Ferricyansalzes wird eben am besten aus dem vorgefundenen Eisenoxyd ermittelt —, so wurde sie

doch nach der Methode von Liebig durch Titrieren mit $^1/_{100}$ normal $AgNO_3$ — Lösung bestimmt.

Ich verbrauchte davon 24,6 ccm auf 5 ccm des Filtrats nach raschem Verkochen des gebildeten Ammoniaks und fand daher 0 0664 g HCN entsprechend 0,157 KCN.

Es geht also aus diesem Versuch hervor, daſs die alkalische Lösung des roten Blutlaugensalzes beim Kochen eine starke Zersetzung erfährt, welche einen erheblichen Verlust an dem kostbaren Salz herbeiführt, indem das Molekül der Verbindung direkt zerstört wird.

Nach diesem Ergebnis muſste auch das Verhalten von Kaliumkarbonat und Kaliumbikarbonat gegen Ferricyankalium studiert werden, obwohl man annehmen konnte, daſs die beträchtliche Zersetzung des Ferricyansalzes in vorstehendem Versuch hauptsächlich durch die Gegenwart des kaustischen Alkalis hervorgerufen wurde.

Versuch 2.

Es wurden 50 ccm einer Lösung von 65,8 g Ferricyankalium und 27,6 g Kaliumkarbonat im Liter 8 Stunden unter dem Rückfluſskühler gekocht.

Auch hier trat eine Abscheidung von Eisenhydroxyd ein; dasselbe wog indessen nur 0,0305 g, entsprach also einer Zersetzung von 0,125 g Ferricyankalium = 3,8 Proz. der angewandten Menge.

Der Gehalt an Cyankalium im ganzen Filtrat betrug nur 0,00032 g Die Hauptmenge des durch Zersetzung entstandenen Cyans bez. seines Stickstoffs war daher in diesem Versuch nach hydrolytischer Umsetzung in Form von Ammoniak oder vielleicht auch nach Oxydation des letzteren in Form von Stickstoff[1]) entwichen.

Versuch 3.

In gleicher Weise wurden wie bisher 50 ccm einer Lösung von 65,8 g Ferricyankalium und 40 g Kaliumbikarbonat im Liter 8 Stunden lang unterm Rückfluſskühler gekocht. Das abgeschiedene, gewaschene und geglühte Eisenoxyd wog hier 0,0225 g entsprechend 0,092 g Ferricyankalium = 2,7 Proz. der angewandten Menge. Hier wurde der KCN-Gehalt gegenüber dem Resultat des Versuchs 2 im Filtrat etwas gröſser nämlich gleich 0,00768 g gefunden, woraus hervorgehen dürfte, daſs Gegenwart von Bikarbonaten am wenigsten eine Zerstörung bzw. Hydrolyse der Blausäure bewirkt und somit das von Jacquemin[2])

---

[1]) Anmerk. Es ist eine bekannte Thatsache, daſs Ammoniak durch alkalisch gemachte Lösungen von rotem Blutlaugensalz teilweise zu Stickstoff oxydiert wird.

[2]) E. Schmidt, ausführliches Lehrbuch der pharmaz. Chemie, 3. Auflag. 1895. S. 680. Autenrieth, Archiv der Pharmazie, Bd 231, S. 107, 108.

angegebene Verfahren zur Abdestillation von Blausäure in forensen Fällen aus blutlaugensalz-haltigen Gemischen schon in dieser Hinsicht groſse Berechtigung besitzt. Doch soll immerhin darauf hingewiesen werden, daſs die Bikarbonate beim Kochen leicht in Sesquikarbonate übergehen und diese dann vielleicht eher eine Bildung von Ammoniak aus HCN, mithin einen Verlust an Blausäure herbeiführen. Es läſst sich wohl auch annehmen, daſs wegen der gröſseren Beständigkeit des Kaliumbikarbonats dieses im Jacquemin'schen Verfahren einen Vorzug vor dem Natriumbikarbonat verdient, welches seine Kohlensäure leichter abgiebt.

Zur Entscheidung dieser Fragen wäre aber vorerst eine vergleichende Untersuchung über die Wirkungweise der Karbonate bz. Bikarbonate des Natriums und Kaliums auf Cyanide und Ferrocyanverbindungen bei Innehaltung gleicher Bedingungen (Temperatur, Konzentration, Kochdauer) anzustellen. Aus den hier mitgeteilten Daten folgt also, daſs eine kalte oder höchstens bis 60° C. warme, kaustisches Aetzkali enthaltende Lösung von Ferricyankalium sehr haltbar ist, daſs sie andererseits aber in der Siedehitze rasch zersetzt wird. Ferner hat sich ein groſser Unterschied nach der Natur des zugesetzten Alkalis ergeben, kaustisches Alkali wirkt am heftigsten zerstörend, weniger wirkt Alkali in Gestalt von Monokarbonat und am wenigsten das Bikarbonat.

Abgesehen von der Temperatur kommt indessen für die Haltbarkeit der Ferricyansalze auch das Licht in Betracht. Schon längst kennt man die Lichtempfindlichkeit[1]) bloſser wässriger Lösungen des roten Blutlaugensalzes. Es lag daher nahe, auch das Verhalten alkalisierter Lösungen dieses Salzes gegen das Licht zu untersuchen.

Wie folgende Versuche zeigen, ergab sich in der That eine ganz beträchtliche Einwirkung.

Versuch 4.

Es wurden in der Annahme, daſs die Konzentration der Lösung deren Zersetzung erheblich vergröſsert und auffälliger macht,

---

[1]) Michaëlis, ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie, 1889. IV. S. 680, worin die Verwendbarkeit der Lichtempfindlichkeit des roten Blutlaugensalzes in der Photographie erwähnt wird, nach Vogel, chem. Centralblatt 1871. S. 114.

Nach Feuerbach, Cyanverbindungen, Wien, Hartlebens Verlag, verwendet man für Cyanotypie eine Mischung von Ferr. citric. ammoniat. mit Ferricyankalium.

a) 3,29 g Ferricyankalium und 0,56 g Kaliumhydrat zu 10 ccm Flüssigkeit gelöst, sodafs die Lösung circa den 6 fachen Betrag der in den vorhergehenden Versuchen benutzten Salze enthielt und ebenso

b) $\frac{3,29}{3}$ = rund 1,1 g Ferricyankalium mit 0,56 g Kaliumhydrat zu 10 ccm Flüssigkeit gelöst, sodafs hier der 3 fache Betrag an KOH gegenüber a verwandt wurde. Beide Proben wurden in verschlossenen Gläsern vom 12.—20. Juli während der Mittagsstunden dem vollen Sonnenlichte ausgesetzt. Das Resultat war bemerkenswert.

Während nämlich in a von 3,29 g Ferricyankalium 0,0145 g Eisenoxyd ($Fe_2 O_3$) entsprechend 0,0596 Ferricyankalium = 1,81 Proz. der angewandten Menge abgeschieden worden war, betrug die Menge des Eisenoxyds in b dagegen 0,0275 g entsprechend 0,113 g Ferricyankalium oder 10,2 Proz. der angewandten Menge.

Es ist somit eine auffallende Zunahme der Lichtempfindlichkeit des roten Blutlaugensalzes bei Vermehrung des Alkalizusatzes zu konstatieren, eine Thatsache, welche auch ihre praktischen Konsequenzen hat. indem sich aus ihr ergiebt, dafs man bei Verwendung der Ferricyansalze als Oxydationsmittel einen zu grofsen Ueberschufs an kaustischem Alkali zu vermeiden hat; denn auch in der Wärme, also ohne Einwirkung des Lichtes erfolgt in letzterem Falle eine reichlichere Zersetzung.

Es sei übrigens noch bemerkt, dafs bereits äufserlich der Unterschied der Wirkung des Alkaligehaltes in der Farbe der Filtrate der belichteten Lösungen zu bemerken war. Im Falle b war nämlich das Filtrat erheblich dunkler gefärbt als in a und erinnerte ganz an die Farbentöne, wie sie die verdünnten Lösungen basischer Eisensalze, z. B. des Eisenacetats besitzen.

Auffallend war es übrigens, dafs in beiden Fällen a und b sich im Filtrat kein Cyankalium mittels $^1/_{100}$ normaler $Ag NO_3$ -Lösung ermitteln liefs, während bei der Titration der Filtrate mit $KMn O_4$ -Lösung nach dem Ansäuern mit $H_2 SO_4$ bei a ein 0,694 g Ferricyankalium entsprechender Gehalt an gelbem Blutlaugensalz und bei b ein 0,7852 g Ferricyankalium entsprechender (bei 1,1 g angewandtem Salz!) gefunden wurde. —

Ehe an eine Erklärung der vorstehend angegebenen Zersetzungserscheinungen herangegangen werden konnte, war es erforderlich, auch noch das Verhalten des gelben Blutlaugensalzes unter denselben Bedingungen zu prüfen, da ja in allen Fällen mit der Abscheidung von Eisenhydroxyd aus Ferricyankalium eine Bildung von Ferrocyankalium verknüpft ist. Letzteres Salz konnte aufser durch Titrieren der angesäuerten Lösung mittels $KMn O_4$ leicht direkt durch Bildung von Berlinerblau beim Ansäuern der unfiltrierten Re-

aktionsmischung oder nach Zusatz von Eisenchlorid zum angesäuerten Filtrat konstatiert werden.

Einflufs der Wärme auf Ferrocyankalium.

Versuch 5.

Es wurden 50 ccm einer Lösung, welche im Liter 84,4 g Ferrocyankalium und 15 g Kaliumhydrat enthielt, 8 Stunden lang unter dem Rückflufskühler gekocht.

Die Flüssigkeit zeigte sich hierauf nur in sehr geringem Grade zersetzt; sie enthielt nur Spuren von Cyankalium und Ammoniak. Eisen war kaum in wägbarer Menge abgeschieden worden.

Wesentlich anders war dagegen das Resultat des folgenden Versuchs.

Einflufs des Lichtes auf Ferrocyankalium.

Versuch 6.

Hier wurden 10 ccm der alkalischen Lösung des gelben Blutlaugensalzes von der im Versuch 5 angewandten Konzentration in geräumigem aber verschlossenen Gefäfs dem Sonnenlichte ausgesetzt Schon nach 6 Stunden greller Beleuchtung zeigten sich hier Schuppen von Eisenhydroxyd. Nach 14 Tagen waren 0,0049 g Eisenoxyd (Fe_2O_3) abgeschieden entsprechend 0,025 g Ferrocyankalium = 2,96 Proz. der angewandten Menge. Bemerkenswert war der Unterschied im Verhalten des Filtrats gegenüber dem des Versuchs 4. Während letzteres nur Spuren von Cyankalium enthielt, war hier eine bedeutende Menge desselben enthalten; leider war es verabsäumt worden, dasselbe zu bestimmen.

Der gröfsere Teil des Filtrats wurde wiederum an die Sonne gebracht und schied von neuem Eisenhydroxyd ab.

Eine zur Kontrole im Dunkeln gehaltene gleich starke alkalische Lösung von Ferrocyankalium zeigte auch nach längerer Zeit keine Veränderung und enthielt kaum mit Guajac-Kupfer-Papier nachweisbare Spuren von Blausäure.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich zunächst, dafs in Bezug auf die Wirkung des Sonnenlichtes zwischen den unter gewöhnlichen Verhältnissen exponierten alkalischen Lösungen von Ferro- und Ferricyankalium kein erheblicher Unterschied besteht; nur ist bei den ersteren das Auftreten von Cyankalium bemerkenswert. Ein grofser Unterschied besteht dagegen in dem Verhalten gegen Erhitzung.

Hier wird in der Siedehitze nur das Ferricyankalium, nicht aber, oder nur in sehr geringem Grade, das Ferrosalz angegriffen.

Wenn nun aber hervorgehoben wurde, dafs neben der Abscheidung von Eisenhydroxyd in allen Fällen eine Umwandlung von

Ferrisalz in Ferrocyankalium stattfindet, letzteres indessen bereits selbst in alkalischer Lösung am Sonnenlicht Eisenhydroxyd abscheidet, so war die Frage noch eine offene, woher denn eigentlich das Eisenoxyd aus dem Ferrocyankalium stammte, da doch solches keinen Sauerstoff enthält, bezw. sich das Eisen in letzterem höchstens in der Oxydulstufe befindet.

Ich kam daher auf die Vermutung, daſs auſser dem Licht auch noch ein anderer Faktor zur Zersetzung des Ferrocyankaliums, wie sie der Versuch No. 6 ergab, gehörte. Es lag dann nahe, denselben in dem Einfluſs des Sauerstoffs der Luft anzunehmen. Zur Entscheidung dieser weiteren Frage dienten die folgenden Versuche:

Versuche 7 und 8.

Es wurden 20 ccm einer alkalischen Ferrocyankalium-Lösung, enthaltend 84,4 g des Salzes nebst 15 g KOH im Liter, und ebenso 20 ccm einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium (enthaltend 65,8 g des Salzes nebst 15 g KOH im Liter) in Glasgefäſse eingeschmolzen, nachdem sämtliche Luft durch Aufkochen entfernt[1]) worden war. Beide Gefäſse wurden vom 14. August bis 11. Oktober an die Sonne gestellt. Das Resultat entsprach der Erwartung. Von beiden unter Luftabschluſs gestandenen Lösungen zeigte sich die des roten Blutlaugensalzes in hohem Grade unter Abscheidung braunen Eisenhydroxyds zersetzt, die alkalische Ferrocyankalium-Lösung dagegen kaum verändert; sie enthielt nur Spuren eines weiſslichen flockigen Körpers.

Das Eisenoxyd der Lösung des Ferrisalzes wurde abfiltriert und wog nach dem Auswaschen und Glühen 0,0186 g entsprechend 0,0765 g Ferricyankalium = 5,8 Proz. der angewandten Menge. Im Filtrat war hier (vgl. das Resultat des Vers. 4) Ammoniak und Cyankalium nachzuweisen. Dasselbe erschien noch dunkel, zimmtfarben.

Auch der geringe farblose Niederschlag der Ferrocyankalium-Lösung wurde abfiltriert und ausgewaschen. Hierbei nahm derselbe allmählich eine immer dunklere Färbung an, erst grünlich, dann braun, bis er schlieſslich ebenfalls rostbraun wurde. Durch Glühen entstand Fe_2O_3, welches als solches gewogen wurde. Ich fand 0,00036 g. Zu seiner Bildung waren nur 0,001897 g des Ferrocyankaliums zersetzt worden, entsprechend nur 0,11 Proz. der angewandten Menge. Im Filtrat waren Spuren von KCN und NH_3 nachzuweisen. —

Aus diesen letzten Versuchen ergiebt sich, daſs auch das Ferrocyankalium dem Lichte gegenüber bedeutend widerstands-

[1]) Die Entfernung der Luft hätte selbstverständlich ebenso gut durch Ueberleiten eines indifferenten Gases, wie z. B. von Stickstoff, geschehen können.

fähiger ist, als das Ferrisalz, aber nur dann, wenn es dem Einfluſs des Luftsauerstoffs entzogen wird, oder mit anderen Worten, die Zersetzung der alkalischen Ferrocyankalium-Lösung ist lediglich eine Funktion zweier Faktoren, des Lichtes und der Luft.

Daſs Lösungen von gelbem Blutlaugensalz auch ohne Alkalizusatz bei längerem Stehen in belichteten Gefäſsen eine geringfügige Veränderung bezw. Zersetzung erleiden, ist eine allgemein gemachte Laboratoriumserfahrung. Doch möchte ich noch hervorheben, daſs auch das feste, neutrale Salz, wenn es in feuchten Krystallen dem Lichte ausgesetzt wird, eine Veränderung erleidet. Ich beobachtete in einem diesbezüglichen Versuch das Auftreten von Blausäure (bezw. Cyankalium) und eine Braunfärbung der dem Lichte exponierten Krystalle infolge eines dünnen Ueberzuges von Eisenhydroxyd.

Verwertung der Versuchsergebnisse.

a) für die Erklärung der Oxydationswirkung der Ferricyansalze.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen lassen sich nun nach zwei Richtungen hin verwerten.

Zunächst geben sie wichtige Aufschlüsse über die Wirkungsweise des roten Blutlaugensalzes und überhaupt der Ferricyansalze als Oxydationsmittel, d. h. über das Zustandekommen der Oxydationswirkung, dann aber enthalten sie auch gewisse Winke für die praktische Anwendung derselben. Nebenher lassen sie sich auch für die theoretische Auffassung der Eisencyanverbindungen verwerten. Der Umstand, daſs die in der alkalischen Ferricyansalzlösung beobachteten dunklen (braunen) Färbungen nur in der Kälte auftreten, daſs dieselben in dem Grade verschwinden, als die Lösung an disponiblem Sauerstoff abnimmt, daſs in der Hitze (wie am Licht) rostfarbenes Eisenoxydhydrat auf den zu oxydierenden Stoffen, falls diese unlöslich sind, abgesetzt wird, dies alles spricht dafür, daſs die Oxydationswirkung der Ferricyansalze lediglich infolge bez. nach einer partiellen Dissociation derselben unter dem Einfluſs des kaustischen Alkalis zustande kommt.

Als einfachsten Ausdruck dieser partiellen Zersetzung könnte man die Gleichung aufstellen:

A. $2\,Fe(CN)_6K_3 + 6\,KOH = 2\,Fe(OH)_3 + 12\,KCN$

und als Ausdruck der eigentlichen Oxydation unter Bildung von Ferrocyankalium die Gleichung:

B. $2\,Fe(OH)_3 + 12\,KCN = 2\,Fe(CN)_6K_4 + 4\,KOH + O + H_2O$.

Für eine solche Reaktion spricht vor Allem auch das Resultat des Versuchs 4 b, bei welchem eine 3mal so groſse Menge Kaliumhydrat als sie zu einer glatten Umsetzung zu Ferrocyansalz erforderlich ist, zugesetzt wurde und demgemäſs auch eine reichlichere Zersetzung konstatiert wurde.

Nach meinem Dafürhalten ist es also lediglich das gelöste oder vielleicht auch nur colloidale Eisenoxydhydrat, welches, durch Dissociation in der Flüssigkeit in gewissem Betrage erzeugt, der Träger des Sauerstoffs ist und welches infolge seiner Reduktion zu Eisenoxydulhydrat die bekannte Oxydationswirkung hervorruft. Zu gröſserer Verdeutlichung dieses Prozesses müſste daher die Gleichung B in zwei Untergleichungen B′ und B″ zerfallen, nämlich:

B′. $2\,Fe(OH)_3 + 12\,KCN = O + 2\,Fe(OH)_2 + H_2O + 12\,KCN$

B″. $2\,Fe(OH)_2 + 12\,KCN = 2\,Fe(CN)_6K_4 + 4\,KOH$.

Die Abspaltung des Sauerstoffs aus dem Eisenhydroxyd wird eben durch die Anwesenheit des Cyankaliums auſserordentlich begünstigt, welches bekanntlich das gröſste Bestreben zeigt, Ferrocyansalze zu erzeugen, und hierbei vorhandenes Eisenoxydul, selbst Schwefeleisen und sogar metallisches Eisen, letzteres unter Wasserstoff-Entwicklung aufzulösen. Selbstverständlich begünstigt die Gegenwart sauerstoffaufnehmender Substanzen die Reduktion des Eisenoxyds zu Eisenoxydul bezw. die Bildung des Eisencyanürs derart, daſs dieselbe unter Umständen momentan erfolgt. Dies ist z. B. der Fall, wenn man Eisenvitriollösung in die alkalische Solution des roten Blutlaugensalzes hineintropft.

Es erscheint paradox, kann aber doch wohl nur so aufgefaſst werden, daſs in diesem Falle Eisenoxydul durch Eisenoxyd zu Eisenoxyd oxydiert wird, während jenes, d. h. das ursprünglich durch Dissociation vorhandene aber in Lösung befindliche Eisenoxyd in Oxydul übergeht, selbstverständlich aber nur soweit, als Cyanid für die Bildung von Ferrocyansalz vorhanden ist.

Bei den längere Zeit beanspruchenden Oxydationsvorgängen, z. B. bei der Anwendung von alkalischer Ferricyansalzlösung zu

Bleichzwecken zeigt sich nun die Erscheinung, dafs oberhalb 60° C., wie auch am Sonnenlicht, die Rückverwandlung des Eisenoxyds zu Eisenoxydul nicht mehr ganz quantitativ verläuft. Es wird vielmehr ein mit der Temperatur u. s. w. steigender Betrag von Eisenoxydhydrat (wahrscheinlich als wasserärmeres) zur Abscheidung gebracht, dann natürlich auch unter vorübergehendem Auftreten bezw. Verlust von Cyanid, welches sekundär zu Ammoniak und anderen Produkten (Ameisensäure, Kohlensäure, Wasser) hydrolysiert bezw. oxydiert wird.

Die hier gegebene Auffassung der in Rede stehenden Erscheinungen entspricht übrigens ganz dem Verhalten gewisser Eisenoxydsalze, zumal solcher mit schwachen Säuren. Als Beispiel wähle ich das basisch essigsaure Eisenoxyd, welches bekanntlich gegen Erhitzen wie auch gegen das Sonnenlicht empfindlich ist und durch beide Faktoren unter Abscheidung von Eisenoxyd, bezw. basischeren Verbindungen desselben zersetzt wird.

Dem roten Blutlaugensalz gegenüber erweist sich nun zwar das gelbe Blutlaugensalz wesentlich beständiger (vgl. Versuch 5 und 7), doch mufs auch bei diesem Salz eine dem Verhalten des Ferricyansalzes ähnliche Dissociation bezw. Spaltung unter dem Einflusse kaustischer Laugen angenommen werden. Dieselbe in geringerem Betrage verlaufend, dürfte gemäfs folgender Gleichung vor sich gehen:

$$Fe(CN)_6K_4 + 2\,KOH = Fe(OH)_2 + 6\,KCN.$$

Hierfür spricht der Umstand, dafs unter Luftabschlufs eine geringfügige Menge eines farblosen, sich an der Luft dunkel und schliefslich braun färbenden Niederschlags (offenbar $Fe(OH)_2$) erhalten wurde und dafs am Licht, neben welchem gleichzeitig der Luftsauerstoff wirken konnte (Versuch 6) eine wesentliche Abscheidung von Eisen in Form von Oxydhydrat stattgefunden hatte. Offenbar wirkte in diesem letzteren Falle der Luftsauerstoff auf das gemäfs obiger Gleichung, wenn auch in minimalem Betrage, in Freiheit gesetzte Eisenoxydulhydrat ein und oxydierte dasselbe zu Eisenoxydhydrat. Dadurch nun, dafs sich dieses letztere als unlöslicher Körper abschied, konnten successiv neue Mengen des Salzes infolge des gestörten Gleichgewichts dissociiert werden. Bei Fernhaltung atmosphärischen Sauerstoffs von der alkalischen Ferrocyankaliumlösung blieb letztere dagegen so gut wie unverändert.

b) Für die Theorie der Eisencyanverbindungen.

Die nach obigem aufgefundenen Thatsachen eigentümlicher Zersetzungs- oder, besser ausgedrückt, Dissociationserscheinungen alkalischer Ferri- und Ferrocyansalzlösungen versetzen der bisher herrschenden Auffassung dieser Verbindungen als Salze der Ferri- bezw. Ferroyanwasserstoffsäure mit eigenartig konstituiertem Radikal, einen empfindlichen Stofs, trotzdem diese sauren Körper als chemische und sogar krystallisierbare Individuen erkannt und in ihren Eigenschaften genau beschrieben worden sind.

Nach meinem Dafürhalten und gestützt auf die Resultate obiger Untersuchungen mufs man auf die ältere Annahme von Berzelius, dafs die betreffende Ferro- und Ferricyanide Doppelsalze des Eisencyanürs und Eisencyanids mit Cyankalium, Cyannatrium u. s. w. seien, wieder zurückkehren. Wie könnte sonst, d. h. bei der Annahme eines komplizierten Baues dieser Verbindungen, eine so einfache Dissociation, wie ich sie oben glaube nachgewiesen zu haben, möglich sein!?

Es würden demnach die sogenannte Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure nur als molekulare Verbindungen zwischen Eisencyanür $\left(Fe<{}^{CN}_{CN}\right)$ bez. Eisencyanid $\left(Fe\begin{matrix}/CN\\-CN\\\backslash CN\end{matrix}\right)$ und Cyanwasserstoff (HCN) anzusehen sein. Befremdendes hat eine solche Auffassung nicht, wenn man die grofse Reaktionsfähigkeit des HCN kennt, welcher Körper unter anderen ja auch Verbindungen mit Halogenwasserstoffen bildet. Auch finden sich in vielen anderen chemischen Verbindungen Analoga zu obigem Fall, z. B. in den Verbindungen $PtCl_4$ 2HCl, $SiFl_4$ 2HFl, u. s. w.

Es kommt nun weiter hinzu, dafs die Ferro- und Ferricyanverbindungen keineswegs so beständig sind, wie es in Anbetracht der Existenz der sogenannten Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure und ihrer Ungiftigkeit erscheinen möchte. Werden doch die betreffenden Salze und sogar das gegen Säuren unempfindliche Berlinerblau beim Kochen mit Quecksilberoxyd vollständig unter Bildung von Cyanquecksilber und Abscheidung von Eisenoxydul bez. Eisenoxyd zerlegt. Wird doch ferner Ferrocyanammonium schon durch geringe Erhitzung unter Auftreten von Cyanammonium zersetzt.

In ersterem Falle erscheint also die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Cyan noch größer als die des Eisens zum Cyan. Wenn andererseits aber das Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird, die Ferrocyansalze aber nicht — nach Autenrieth[1]) vermag allerdings freier Schwefelwasserstoff das Ferrocyankalium wenigstens anzugreifen — so liegt hierfür wieder die Ursache in der größeren Verwandtschaft des Quecksilbers zum Schwefel gegenüber der zum Cyan, welche sich z. B. schon dadurch äußert, daß das Schwefelquecksilber von keiner Säure mit Ausnahme des Königswassers angegriffen wird. Das entgegengesetzte Verhalten in den Verbindungen mit Cyan bez. Schwefel aber findet sich beim Eisen, dessen Schwefelverbindung sehr leicht zersetzbar ist.

Man kommt daher zu dem Schlusse, daß die Erscheinung der Ungiftigkeit der Eisencyanverbindungen und ihres besonderen chemischen Verhaltens nicht auf die Existenz besonderer Radikale in diesen Verbindungen zurückzuführen ist, sondern auf die charakteristischen Verwandtschaftsverhältnisse der betreffenden Elemente und die physikalischen Eigenschaften ihrer Verbindungen.

Diese Ansicht ist nun auch schon von anderen Autoren ausgesprochen worden, z. B. von Michaëlis[2]), welcher wörtlich sagt:

„Die Annahme von zusammengesetzten Radikalen in dem gelben und roten Blutlaugensalz und in den Salzen, welche man als die Analoga dieser Verbindungen ansieht, trägt allerdings wesentlich zur Erleichterung des Verständnisses des chemischen Verhaltens dieser Gruppe von Verbindungen bei, ist aber nach Otto durchaus nicht unumgänglich notwendig, weil sich das in mancher Hinsicht von dem der wirklichen Doppelcyanide abweichende Verhalten auch auf andere Weise, z. B. durch die verschiedene Individualität der in den Verbindungen enthaltenen Metalle erklären läßt.

Wenn Säuren aus Kaliumnickelcyanür unter Abscheidung von Nickelcyanür Cyanwasserstoffsäure entwickeln, so kann man den Grund für diese Thatsache in der Unfähigkeit des Nickelcyanürs, sich mit Cyanwasserstoff zu vereinigen, suchen, weil umgekehrt Blau-

[1]) Archiv für Pharmacie, Bd. 231, S. 109.
[2]) Michaëlis, ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie 1889, V. Auflage, 4. Abteil., S. 644.

säure mit Eisencyanür eine Verbindung eingeht, machen Säuren aus Kaliumeisencyanür nicht Blausäure, sondern Wasserstoffeisencyanür frei . . . ."

Ganz in demselben Sinne wie Michaëlis drückt sich auch Mendelejeff[1]) aus, welcher noch deutlicher die völlige Ueberflüssigkeit der Annahme von zusammengesetzten Radikalen in den Eisencyanverbindungen zur Erklärung der Eigenheiten ihrer Reaktionen ausspricht. Nach ihm ist „jedes Doppelsalz von besonderer salzartiger Verbindung, so ist z. B. KCN die Base und Fe $(CN)_2$ das Säureelement. Isoliert können dieselben unbeständig sein, mit einander verbunden bilden sie dagegen eine beständige Doppelverbindung."

Mit der allgemeinen Annahme dieser mit der meinigen übereinstimmenden Erklärung der Eisencyanide als Doppelsalze würden dann auch die von Graham, Erlenmeyer und Blomstrand unternommenen Versuche, besondere Konstitutionen in den vermeintlichen Radikalen aufzubauen, hinfällig werden oder doch wenigstens einer Korrektur bedürfen.

c) Für die praktische Anwendung der Ferricyansalze in der Technik (zu Oxydationszwecken u. s. w.)

Was nun die Nutzanwendungen meiner Beobachtungen für die Praxis anbelangt, so sind es folgende:

Die Verwendung des Ferricyankaliums bez. -natriums zu Oxydations- und Bleichzwecken ist in der Weise durchzuführen, daſs man die wässrige Lösung dieses Salzes mit wenig mehr als der äquivalenten Menge kaustischen Alkalis versetzt und vor Licht geschützt sowie auch vor dem Zutritt von Kohlensäure auf die zu oxydierenden Substanzen wirken läſst, indessen nur bei Temperaturen bis höchstens 60° C. Bei Beachtung dieser Vorschrift wird man ökonomisch arbeiten, d. h. es wird weder ein Verlust und eine Zerstörung des roten Blutlaugensalzes eintreten, noch wird die Regenerierung dieses Salzes erschwert.

Dasselbe geht ja infolge von Aufnahme des zugesetzten Kaliums glatt in Ferrocyankalium über und dieses ist — wohl am

---

[1]) Mendelejeff, Grundlagen der Chemie, aus dem Russischen übersetzt von L. Jawein und A. Thillot, St. Petersburg 1891, S. 1022—1024.

vorteilhaftesten durch die Anwendung von aufgeschlossenem Calciumplumbat[1]) als oxydierendem Agens — leicht wieder und ohne Verlust in Ferricyankalium zurückzuführen. Auch bei der Darstellung beziehungsweise Regenerierung dieses Salzes ist die Innehaltung der Temperaturgrenze von 60° C. anzuempfehlen. Sie erfolgt in der Weise, dafs man am besten aufgeschlossenes, d. h. in $PbO_2 + 2\,Ca\,CO_3$ zerlegtes[1]) Calciumplumbat mit Ferrocyankaliumlösung zusammenbringt und unter Umschütteln kohlensäurehaltige Gase einleitet. Die resultierende, potaschehaltige Ferricyankaliumlösung wird vom Schlamm ($2\,Ca\,CO_3 + Pb\,O$) durch Dekantieren getrennt und nun entweder zur Krystallisation eingedampft, um festes Salz zu erhalten, wobei das gebildete Kaliumkarbonat in der Mutterlauge verbleibt, oder es wird die Lösung kaustisch gemacht zum Zwecke ihrer Benützung als Oxydationsmittel. Es sei übrigens bemerkt, dafs man in dem Falle eine Trennung von Pottasche nicht nötig hat, wenn man eine dem Gehalt der letzteren äquivalente Menge von Ferricyancalcium zur Lösung zusetzt, wodurch infolge doppelter Umsetzung alle Pottasche eliminiert und ebenfalls in Ferricyankalium übergeführt wird. Vom gebildeten $Ca\,CO_3$ wird abfiltriert und alsdann zur Krystallisation oder zur Trockne abgedampft.

Die Gleichungen für die Regenerierung sind folgende:

1. a) $Ca_2\,PbO_4 + 2\,Fe\,(CN)_6\,K_4 + 3\,CO_2 = (2\,Ca\,CO_3 + PbO)$
$+ 2\,Fe\,(CN)_6\,K_3 + K_2\,CO_3,$

oder wenn man bereits aufgeschlossenes $Ca_2\,Pb\,O_4$ anwendet:

b) $(2\,CaCO_3 + Pb\,O_2) + 2\,Fe\,(CN)_6\,K_4 + CO_2 = (2\,Ca\,CO_3 + PbO)$
$+ 2\,Fe\,(CN)_6\,K_3 + K_2\,CO_3.$

2. $2\,[2\,Fe(CN)_6\,K_3 + K_2CO_3] + Ca_2Pb\,O_4 = (2\,CaCO_3 + Pb\,O_2)$
$+ 4\,KOH + 4\,Fe\,(CN)_6\,K_3.$

Aus der letzten Gleichung ergiebt es sich, dafs man direkt das Calciumplumbat selbst zur Kaustifizierung der Ferricyanlauge an Stelle von Kalkbrei benützen kann. Dies ist aber nur dann zu empfehlen, wenn das $Ca_2\,PbO_4$ nur bei mäfsiger Temperatur (bis zu 800° C. höchstens) gebrannt worden ist, somit ein lockeres Pulver darstellt, und wenn es nur wenig ungebundenes Bleioxyd enthält.

---

[1]) Vergleiche Archiv der Pharmacie „Drei neue Bleiverbindungen" Band 228, Seite 144.

Bei der Kaustifizierung der Ferricyanlauge mit $Ca_2 PbO_4$ wird letzteres gleichzeitig aufgeschlossen und werden daher durch eine Operation zwei vorteilhafte Wirkungen erzielt.

$$3.\ (2\,Ca\,CO_3 + PbO) + \underbrace{O + 4\,N}_{\text{Luft (rund gerechnet)}} = Ca_2 PbO_4 + 2\,CO_2 + 4\,N.$$

Unter Beachtung der vorstehend an verschiedenen Stellen gegebenen Winke wird die Uebertragung des Sauerstoffs der Luft durch das Calciumplumbat an das Ferrocyansalz und von dem gebildeten Ferricyansalz an die zu oxydierenden und zu bleichenden Substanzen ohne[1]) Verluste und ohne Zerstörung von Material stattfinden.

Kurze Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Ferro- und Ferricyansalze erleiden durch kaustische Alkalien eine Spaltung (Dissoziation) zu Eisenhydroxydul beziehungsweise Eisenhydroxyd und Cyanalkali.

2. Die oxydierende Wirkung der Ferricyansalze kommt nur dadurch zu stande, daſs das in der Lösung durch Dissoziation enthaltene, aber in löslichem (beziehungsweise colloidalem) Zustande vorhandene Eisenoxydhydrat zu Eisenoxydulhydrat reduziert wird, worauf letzteres sofort durch das ebenfalls infolge Dissoziation vorhandene Cyanalkali in Ferrocyansalz verwandelt wird.

3. Unter Berücksichtigung der in No. 1 hervorgehobenen Thatsache und in Verbindung mit anderen bereits von Otto, Michaëlis, Mendelejeff gewürdigten Erscheinungen dürfen die Ferro- und Ferricyansalze nicht mehr als Salze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure aufgefaſst, sondern müssen im Sinne der Ansicht von Berzelius wieder als wahre Doppelsalze betrachtet werden, welche man zwar umständlicher, doch in richtigerer Weise zu schreiben hätte:

$Fe(CN)_2 . 4\,RCN$ an Stelle von $Fe(CN)_6 R_4$ und
$Fe(CN)_3 . 3\,RCN$ an Stelle von $Fe(CN)_6 R_3$.

4. Aus Ferricyansalzen wird über 60° C. oder durch Einwirkung des Sonnenlichtes aus dem durch Dissoziation entstandenen löslichen

[1]) Die bisherigen Vorschriften der Anwendung des Ferricyankaliums werden daher von jetzt ab mehr oder weniger zu modifizieren sein; besonders die analytischen Zwecken dienenden, wie z. B. die Methode Gentele's zur Bestimmung von Traubenzucker (Mohr's Titriermethode 1886 S. 355—357) u. a. m.

(beziehungsweise colloidalen) Eisenhydrat unlösliches Eisenoxydhydrat gebildet, welches von dem Cyanalkali nicht mehr in Ferrocyansalz übergeführt wird.

5. Erst nach Abscheidung des unlöslichen Eisenoxydhydrates kann das frei gewordene Cyanalkali weitere Veränderung durch Hydrolyse erfahren. Beide Vorgänge bedingen einen zuweilen erheblichen Verlust an Ferricyansalz.

6. Alkalische Ferrocyansalzlösungen werden durch Wärme wenig, durch Licht dagegen nur dann zerlegt, wenn zu ihnen sauerstoffhaltige Luft Zutritt hat.

7. Die Anwendung alkalisch gemachter Lösungen der Ferricyansalze als ein, infolge fortdauernd möglicher Regenerierung, permanent zu benützendes Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger hat nur bei Temperaturen unter 60° C. und in vor Licht geschützten Gefäfsen stattzufinden. Unter diesen Bedingungen ist z. B. die alkalische Lösung des Ferricyankaliums unzersetzt haltbar.

8. Die Regenerierung gebrauchter Oxydationsbäder erfolgt zweckmäfsig mittels aufgeschlossenen Calciumplumbats unter Einleiten von Kohlensäure oder kohlensäurehaltigen Gasen.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Strassburg.

Ueber die Einwirkung des Morphins, sowie des Acetanilids auf Mischungen von Ferrisalz und Kaliumferricyanid.

Von Ed. Schaer.

(Eingegangen den 11. IV. 1896.)

Im Jahre 1894 wurden in einer Sitzung der pharmazeutischen Sektion der deutschen Naturforscherversammlung in Wien die Ergebnisse einer auf die obenstehende Frage bezüglichen Untersuchung in gedrängter Form mitgeteilt. Das praktische Interesse, welches die Reaktionen des Morphins sowie das analoge Verhalten gewisser anderer Substanzen sowohl auf pharmazeutischem, als auf forensisch-chemischem Gebiete beanspruchen müssen, mag es recht-

fertigen, wenn an diesem Orte die erwähnten Mitteilungen, welche seither durch eine Reihe nachträglicher Versuche ergänzt worden sind, in etwas erweiterter Gestalt zur Kenntnis gebracht werden. Es dürfte dazu umsomehr Grund vorliegen, als die chemische Reaktion, um die es sich hauptsächlich handelt, in der Fachlitteratur noch keineswegs eine übereinstimmende Betrachtung und Darlegung aufzuweisen hat.

I. Morphin.

Aus den seit Entdeckung des Morphins erschienenen Abhandlungen und pharmazeutischen oder chemischen Handbüchern ist das charakteristische Reduktionsvermögen dieser Pflanzenbase zu so allgemeiner Kenntnis gelangt, daſs diese Eigenschaft des wichtigsten Opium-Alkaloides hier besonderer Besprechung nicht mehr bedarf. Es genügt, daran zu erinnern, daſs die reduzierenden Wirkungen des Morphins bei einer Reihe von sogen. spezifischen Reaktionen desselben die Hauptrolle spielen, und daſs überdies eine Anzahl von Reduktionserscheinungen, welche auch von zahlreichen anderen Stoffen verursacht werden, — wie z. B. die Reduktion der Jodsäure, der Permanganate, der Silbersalze etc. —, behufs Identifizierung jenes Alkaloides mit benützt werden. Mit diesen Fällen, welche bei dem Morphin-Nachweise in Frage kommen, ist jedoch das Register der reduzierenden Wirkungen dieser Pflanzenbase keineswegs erschöpft, da im Laufe der Zeit zahlreiche anderweitige Reduktionswirkungen bekannt geworden sind, welche, wie z. B. die bleichende Wirkung auf gewisse blaugefärbte Eisen-Cyanverbindungen, das Verhalten zu Ozon und „Ozoniden“ u. A. m. weit mehr theoretisches, als praktisches Interesse besitzen und deshalb an dieser Stelle unerörtert bleiben dürfen.

Unter den auf dem spezifischen Reduktionsvermögen des Morphins beruhenden Reaktionen sind jedenfalls, — wenn auch als Identitätsreaktionen durchaus nicht an erster Stelle stehend — sowohl für die gerichtliche Chemie wie auch für die pharmazeutische Praxis u. A. von speziellerem Interesse:

I. Das Verhalten des M. (Morphins) zu gelöstem neutralem Ferrichlorid. Diese, schon frühe für den Morphin-Nachweis empfohlene Reaktion besteht bekanntlich in dem Auftreten einer mehr

oder weniger intensiven, jedoch wenig stabilen indigblauen Färbung, welche unter gleichzeitiger Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz zu Stande kommt. Diese letztere Veränderung läfst sich in sehr auffälliger Weise, sei es nach spontaner Entbläuung der Flüssigkeit, sei es nach genügend starker Verdünnung durch Zusatz von rotem Blutlaugensalz nachweisen, wie denn auch die auf solche Weise ergänzte und verschärfte Identitätsreaktion s. Z. von einzelnen Pharmakopoeen (so z. B. von Ph. helv. II) aufgenommen worden ist.

II. Das Verhalten des M. zu Gemengen von Ferrisalz (Ferrichlorid) und Kaliumferricyanid in verdünnter wässeriger Lösung, wobei der bekannte, bald als „Berlinerblau", bald als „Turnbull's Blau" bezeichnete blaue Niederschlag oder bei Einwirkung sehr kleiner Alkaloidmengen eine blaue bezw. grünlichblaue Färbung entsteht.

Diese in gemischten Lösungen von Eisenchlorid und Ferricyankalium bei Kontakt mit Morphin und Morphinsalzen eintretende Erscheinung ist nicht allein von Wichtigkeit für die Konstatierung der Abwesenheit oder Gegenwart des M. in andern offizinellen Alkaloiden (s. u. A. die Vorschriften einzelner Pharmakopoeen bei der Prüfung von Chinin-Salzen), sondern es kommt derselben auch bei toxikologisch-chemischen Untersuchungen immerhin noch einige Bedeutung zu, wenn auch mit Recht die Probe mehr als eine Kontrollreaktion, denn als eine eigentliche, spezielle Identitätsreaktion betrachtet wird. Als allgemein bekannt dürfen in pharmazeutischen Kreisen die mehrfachen Mitteilungen und Diskussionen über den Wert der genannten Reaktion vorausgesetzt werden, bei welchen insbesondere auf eine eventuelle Verwechslung des M. mit Ptomatinen, Glycosiden etc. hingewiesen wurde, — eine Gefahr, die um so weniger übersehen werden darf, als der s. Z. behufs Unterscheidung des M. von Ptomatinen vorgeschlagene Zusatz von Chromsäure zu dem Reaktionsgemisch sich keineswegs als eine durchweg zuverlässige Mafsregel erwiesen hat.

Der eben besprochenen, oben unter II angeführten Reaktion geschieht in der Litteratur vielfache Erwähnung; doch kann hier nicht der Ort sein, den Angaben der verschiedenen Autoren im Einzelnen nachzugehen und sämtliche Beobachtungen zusammenzustellen.

Aus der Vergleichung der in den Fachschriften zerstreuten Mitteilungen ergibt sich von selbst die Wünschbarkeit einer etwas näheren Kenntnis des Charakters der besagten Reaktion und vor allem der Natur des dabei auftretenden Reaktionsproduktes, d. h. des blauen. meist in feiner Suspension bleibenden Niederschlages.

Hinsichtlich des letzteren Punktes finden sich in der früheren Litteratur zwei Hauptauffassungen vor, welche nach den neueren Beobachtungen beide als zu einseitig zu betrachten sind. Einerseits wird nämlich angenommen, dafs eine Reduktion des Ferrisalzes durch das M. als die Hauptwirkung anzusehen sei, und dafs das gebildete Ferrosalz durch das gleichzeitig vorhandene Kaliumferricyanid in die unter dem Namen „Turnbull's Blau" bekannte Verbindung übergeführt werden.

Diese Annahme ist u. A. in den vor einigen Jahren von J. L. Armitage[1]) publizierten Angaben vertreten; dieser Autor bespricht die Wirkung des M. auf Eisenchloridlösung und erwähnt, dafs in verdünnteren Lösungen, welche weniger als etwa $^1/_{2000}$ M. enthalten, durch genanntes Salz keine Färbung mehr bewirkt werde, dafs aber auch unter diesen Umständen noch Reduktion des Eisenchlorides stattfinde und letztere durch eine Kombination der Reaktion mit der Anwendung von Kaliumferricyanid sichtbar gemacht werden könne. Auch bei Verdünnungen von 1 : 100,000 soll in diesem Fall durch Bildung von Turnbull's Blau noch ein deutlicher Nachweis des M. möglich sein.

Im Gegensatze zu dieser Erklärung steht nun die andere Auffassung, nach welcher die Reduktion des roten Blutlaugensalzes durch das Alkaloid als Hauptmoment der Reaktion anzusehen und als weiterer zweiter Vorgang die Einwirkung des gebildeten Kaliumferrocyanids auf das Ferrisalz anzunehmen ist. In diesem Falle mufs der gebildete blaue Niederschlag selbstverständlich „Berlinerblau" darstellen, d. h. mit dem Reaktionsprodukte von Ferrocyankalium und Ferrisalzen übereinstimmen.

Diese Betrachtungsweise wird namentlich auch unterstützt durch die Beobachtungen, welche in neuerer Zeit O. Hesse[2]) über die

[1]) Delicate test for morphine Pharm. Journ. and Trans. III. 18, 761.

[2]) Note on Morphine; Pharm. Journ and Trans. III. 18, 801. (1888).

in Frage stehende M.-Reaktion mitgeteilt hat. In dieser Notiz, welche eine Kritik der Versuche von Armitage enthält, wird konstatiert, dafs Morphin in verdünnter Lösung zuerst keine Reduktion von Ferrisalz bewirkt, obwohl auch dann ein nachträglicher Zusatz von Kaliumferricyanid sogleich Blaufärbung in Folge Bildung eines blauen Niederschlags erzeugt, welche Reaktion, wie sich später ergeben wird, nicht sowohl auf eine Reduktion von Ferrisalz unter prädisponierender Wirkung des roten Blutlaugensalzes, als vielmehr auf eine sehr rasch eintretende Reduktion des letzteren zurückzuführen ist. Sehr auffallend ist nach Hesse die Energie, mit der die direkte Reduktion des Kaliumferricyanids durch reines Morphinhydrat vor sich geht; es entsteht dabei Oxymorphin und zugleich nimmt die Flüssigkeit durch Auftreten freier Ferrocyanwasserstoffsäure saure Reaktion an. Es erfolgt sodann die Bildung von Morphin- und Oxymorphinferrocyanid, welche bei Zusatz von Ferrichlorid zur Abscheidung von Berlinerblau Anlafs geben. Nach der Ansicht des genannten Autors haben wir es daher bei der bekannten Morphinreaktion nicht mit der Einwirkung von Kaliumferricyanid auf erst gebildetes Ferrochlorid, sondern hauptsächlich mit der Einwirkung der entstandenen Ferrocyanverbindung des Oxymorphins (und Morphins) auf Ferrichlorid zu thun. Die nachstehenden Mitteilungen werden zeigen, dafs der eben angedeutete Vorgang nicht ausschliefslich stattfindet, dafs vielmehr beide Reaktionen, die Reduktion des Ferrisalzes sowie diejenige des Kaliumferricyanids, nebeneinander hergehen, jedoch mit unbestreitbarem erheblichem Vorwiegen der von O. Hesse angenommenen Wirkung.

Seit geraumer Zeit war ich durch Beobachtungen über die in Frage stehende Reaktion zu der Ueberzeugung von der Richtigkeit einzelner Angaben der Litteratur[1]) gelangt, wonach durch simultanes Eintreffen zweier Reduktionserscheinungen und ihrer Folgewirkungen sowohl Turnbull's Blau (s. o. Armitage), als auch Berlinerblau (s. o. Hesse) gebildet wird und somit der jeweilen entstehende blaue Niederschlag als ein Gemenge der beiden genannten Cyanverbindungen

[1]) s. u. a. F. A. Flückiger, pharm. Chemie (1888) II, p. 490.

des Eisens anzusehen wäre. Es mufsten sich bei solcher Betrachtung sogleich die Fragen aufdrängen: 1. In welchem Mafsstabe finden beide Vorgänge statt, falls überhaupt zwei verschiedene Wirkungen nachweisbar sind? und 2. welcher Vorgang ist der vorwiegende? Keine dieser Fragen läfst sich auf Grund unserer Kenntnis des Verhaltens des M. gegen Ferrichlorid einerseits und gegen Kaliumferricyanid andererseits a priori entscheiden; denn nicht allein macht sich bei dem Zusammentreffen von M. mit einem Gemisch der erwähnten beiden Eisenverbindungen ein erheblicher Einflufs sog. prädisponierender Verwandtschaft geltend, sondern es komplizieren sich die Verhältnisse auch noch durch die Einwirkung diverser weiterer Faktoren, wie der neutralen oder sauren Reaktion der Flüssigkeit, der Verdünnung, der Temperatur u. s. w. Der Wunsch, über das Wesen jener Reaktion wenigstens in einigen Hauptpunkten etwas gröfsere Klarheit zu schaffen, gab schon vor Jahren zunächst Anlafs zu einer Reihe von Versuchen, welche 1888/89 von Herrn Apotheker H. Rordorf (im Laboratorium der pharm. Abt. d. eidg. Polyt. in Zürich) mit Morphin ausgeführt und in der Zwischenzeit durch weitere eigene Erfahrungen über Verhalten des M. und des Acetanilides ergänzt worden sind. Anläfslich der Mitteilung dieser Beobachtungen möge die Bemerkung vorausgeschickt werden, dafs zur Vermeidung eines Mifsverhältnisses zwischen dem in dieser Fachschrift beanspruchten Raume und der Bedeutung des Gegenstandes die Mehrzahl der erhaltenen Resultate ohne eingehendere Besprechung der einschlägigen Versuche erfolgen soll, so dafs der Aufsatz mehr als eine resumierende Darlegung der die Hauptfrage beleuchtenden Ergebnisse, denn als eine detaillierte Beschreibung relativ zahlreicher, einzelner Arbeiten angesehen sein will.

In erster Linie ist darauf hinzuweisen, dafs es schon in der bisherigen Litteratur nicht an Angaben über die mehr oder weniger intensive reduzierende Wirkung nicht allein verschiedener anorganischer und organischer Substanzen, sondern auch speziell des Morphins auf Kaliumferricyanid fehlt. Zu den frühesten hierauf bezüglichen Mitteilungen gehören die Abhandlungen von C. F. Schönbein „Ueber das Kaliumeisencyanid“ [1]), aus denen hervorgeht, dafs dieses

[1]) Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 30, 129 (1843).

Salz durch eine gröfsere Zahl von Metallen, zu welche auch Edelmetalle wie Gold und Platin zu zählen sind, sowie durch andere anorganische Körper, wie z. B. Kupferoxydul und Phosphor zu Kaliumferrocyanid reduziert wird; von organischen Materien wurden durch den genannten Chemiker namentlich Aether und Alkohol, gewisse organische Säuren, wie Harnsäure, sodann Kreosot und Morphin als Reduktionsmittel des Kaliumferricyanids erkannt, wie denn bemerkenswerter Weise schon hier nebenbei der bläuenden Wirkung verschiedener Substanzen auf Mischungen von rotem Blutlaugensalz und Ferrinitrat Erwähnung geschieht.

Sehr viel neueren Datums ist andererseits die Erkenntnis, dafs sich M. nicht allein durch Permanganate, durch Silbernitrit und durch Kupferoxyd-Ammoniak, sondern auch durch Kaliumferricyanid [5]) in Oxymorphin bezw. Oxydimorphin überführen läfst. Die Leichtigkeit, mit welcher dieser Oxydationsvorgang auf Kosten des Cyanids erfolgt, hat bekanntlich zu einer Darstellungsmethode des Oxydimorphins mittelst des genannten Salzes Anlafs gegeben.

Es schien behufs richtiger Beurteilung der Einwirkung des M. auf das Gemenge von Kaliumferricyanid und Ferrichlorid (welche Mischung in dieser Mitteilung der Kürze halber als „M. Reagens" bezeichnet werden mag) nicht ohne Interesse zu sein, wenigstens in approximativer Weise die Quantität von rotem Blutlaugensalz zu bestimmen, welche bei Einwirkung von reinem M. auf gleiche Gewichtsteile dieses Salzes (in mäfsig verdünnter Lösung und bei Temperatur von 15—20°) reduziert wird. Verschiedene hierauf gerichtete Versuche haben ergeben, dafs 100 Teile Morphin unter diesen Umständen annähernd 25 Teile Kaliumferricyanid zu Ferrocyanid reduzieren. Dieses Resultat wurde, nach jeweiliger Abtrennung des in der Flüssigkeit eventuell ungelöst gebliebenen M., entweder durch jodometrische Bestimmung des in der Lösung noch vorhandenen Kaliumferricyanids erhalten, oder aber durch Titration des gebildeten Ferrocyanides mittels einer Quecksilberchloridlösung von bekanntem Gehalt, durch deren Fällung nur das Ferrocyanid, nicht aber das Ferricyanid angezeigt wird. Beide Methoden sind mit einigen, durch die hier obwaltenden Bedingungen gegebenen Fehlerquellen behaftet

---

[5]) s. Polstorff, Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 86; s. auch Flückiger, pharm. Chemie (1888) II, 496.

und konnten deshalb nur annähernde, nicht absolut genaue Werte liefern; das zweitgenannte Verfahren ergab stets etwas niedrigere Zahlen, als die erstere Methode, bei welcher in Betracht zu ziehen war, dafs das aus dem Jodsalze durch das Ferricyanid abgeschiedene Jod teilweise durch das in der Flüssigkeit vorhandene M. in Form einer Molekular-Verbindung fixiert wird, welche auf die Thiosulfatlösung weniger energisch reagiert, als das freie Halogen.

In analoger Weise wurde sodann die Menge von Eisenchlorid eruiert, welche unter ähnlichen Verdünnungsverhältnissen bei Kontakt mit gleichen Gewichtsmengen M. zu Eisenchlorür reduziert wird. Auch hier geschah die Bestimmung des unverändert bleibenden Ferrichlorids auf jodometrischem Wege, und es zeigte sich, dafs 100 T. reines M. approximativ 28—30 T. Ferrichlorid (Fe_2Cl_6) zu reduzieren vermögen.

Wenn nun auch die beiden erwähnten Reaktionen in quantitativer Beziehung eine gewisse Uebereinstimmung zeigen, so treten andererseits dabei einige Unterschiede zu Tage, welche erheblich genug sind, um hier erwähnt zu werden. Wird reines freies Morphin, in feinstpulverisierter Form mit etwas Wasser angerieben, in die Lösungen von Kaliumferricyanid oder von Ferrichlorid gebracht, so ist das Verhalten in beiden Fällen insofern verschieden, als im ersteren nur ein sehr beschränkter Teil des M. in Lösung geht und bei gewissen Konzentrationen der Flüssigkeit überdies eine schwer lösliche Verbindung des Blutlaugensalzes mit M. sich abscheidet, während dagegen bei Einführung des M. in die Eisenchloridlösung die letztere sich ähnlich wie bei Eintragung frischgefällten Ferrihydrates verhält, sodafs das M. unter gleichzeitiger Bildung von etwas Eisenoxychlorid in Lösung geht. Dies ist selbst dann zu beobachten, wenn die Ferrichloridlösung, wie bei diesen Versuchen, aus sublimiertem Eisensalze bereitet und frei von überschüssiger Säure ist. Sehr auffällig ist überdies die Differenz in der Intensität der reduzierenden Wirkung des M., je nachdem dasselbe mit neutralen oder mit angesäuerten Lösungen von Ferricyankalium, sowie von Eisenchlorid zusammengebracht wird. Es zeigte sich, dafs M. in Kontakt mit neutralen Lösungen der beiden genannten Salze, bei Einwirkungen von gleicher Zeitdauer und in gleichen Mengenverhältnissen, merklich stärker reduzierend auf das Ferrisalz als

auf Kaliumferricyanid wirkt. Dafs dieser Unterschied nicht etwa ausschliefslich darauf beruht, dafs das M. in der neutralen Ferrichloridlösung relativ bald in Lösung geht (s. o.), dagegen in derjenigen des roten Blutlaugensalzes grofsenteils fein suspendiert bleibt, geht schon aus der Beobachtung hervor, dafs das M., wenn dasselbe nicht als gefälltes M.-Hydrat, sondern als Acetat, Hydrochlorat oder Sulfat in die Eisenchloridlösung gebracht wird, bei gleichen Mengenverhältnissen ein schwächeres Reduktionsvermögen aufweist.

Wird M. mit angesäuerten Ferrichloridlösungen in Kontakt gebracht, so ist die reduzierende Wirkung — ceteris paribus — eine bedeutend schwächere, als sie bei Einwirkung des M. auf neutrales Ferrisalz oder neutrales Kaliumferricyanid beobachtet wird. Endlich ist umgekehrt bei Eintragung von M. in angesäuerte Lösungen von Kaliumferricyanid eine bedeutend stärkere Reduktionswirkung zu konstatieren, als solche beim Zusammenbringen von M. mit neutralen Lösungen von rotem Blutlaugensalz oder selbst mit neutraler Eisenchloridlösung eintritt.

Nicht ohne Einflufs auf den Gang und die Intensität der erwähnten Reduktionsvorgänge scheint auch eine stärkere Verdünnung der Ferrichloridlösung zu sein, sowie andauernde Erwärmung auf 80—100° während der Reaktion, — in beiden Fällen wohl infolge von Dissoziationsvorgängen in der Ferrisalzlösung. Nach Abschlufs bereits begonnener Studien über diese Erscheinungen wird über dieselben bei späterer Gelegenheit zu berichten sein.

An die vorstehenden Versuche über die reduzierenden Wirkungen des M. auf Ferrisalz und auf Kaliumferricyanid schlossen sich nunmehr Beobachtungen über das Verhalten des Alkaloides auf Gemische der beiden genannten Salze an, wobei die Mehrzahl der Reaktionen in der Art vorgenommen wurde, dafs auf Mischungen gleicher Gewichtsmengen oder aber äquivalenter Gewichtsmengen beider Salze (in passenden Verdünnungen) eine der Quantität des einen oder andern Salzes annähernd entsprechende Gewichtsmenge M. einwirkte. Hierbei traten die längst bekannten Erscheinungen ein und die sich bildenden blaugefärbten Verbindungen schieden sich entweder relativ rasch als Niederschlag ab oder blieben längere Zeit in der blaugefärbten Flüssigkeit fein suspendiert, wobei er-

fahrungsgemäfs die Gegenwart freier Säure die Abtrennung der blauen Niederschläge begünstigt. In allen Fällen zeigten die (durch gehärtete Doppelfilter) abfiltrierten Lösungen neben vermindertem Gehalte an Ferrichlorid noch einen kleinen Gehalt an Kaliumferricyanid, ein Beweis, dafs neben den Anteilen dieses Salzes, welche durch M. reduziert werden und hernach auf Ferrisalz reagieren, sowie denjenigen, welche durch die Einwirkung gebildeten Ferrosalzes eliminiert werden, stets noch gewisse Mengen sich der Reaktion entziehen.

Die nähere Untersuchung der Natur der Niederschläge, welche unter den erwähnten Umständen erhalten werden, hat gezeigt, dafs dieselben sich regelmäfsig als Gemenge von „Berlinerblau" und von „Turnbull's Blau" erweisen, wenn auch selbstverständlich das Verhältnis, in welchem diese beiden blauen Niederschläge gebildet werden, kein konstantes sein kann, sondern von mehreren Versuchsbedingungen abhängen wird, welche bei Anstellung der Morphinreaktion in der Praxis verschiedentlich variieren können. Der Nachweis von Berlinerblau und Turnbull's Blau in den genannten Niederschlägen, welche jeweilen nach ihrer Abtrennung aus der Flüssigkeit zunächst durch Auswaschen mit verdünnter Säure von anhängendem Morphin und andern Bestandteilen der Lösungen sorgfältig befreit wurden, setzte selbstredend die Annahme voraus, dafs die fraglichen beiden Verbindungen als verschieden zu betrachten sind und dafs zwischen den Produkten der Einwirkung gelben Blutlaugensalzes auf Ferrisalze und andererseits der Einwirkung roten Blutlaugensalzes auf Ferrosalze gewisse Unterschiede bestehen. Solche Unterschiede sind bekanntlich gerade in neuerer Zeit öfters in Abrede gestellt worden, und in der That läfst sich nicht leugnen, dafs ein sehr analog erscheinendes Verhalten der beiden blauen Verbindungen bei gewissen Zersetzungen auf die Identität derselben hinzudeuten scheint, wenn dabei einzelne leicht übersehbare sekundäre Reaktionen aufser Acht gelassen werden. Dahin gehört beispielsweise die längst beobachtete Erscheinung, dafs Kaliumferricyanid oxydierend auf Eisenoxydulhydrat einzuwirken vermag, so dafs bei Zerlegung von Turnbull's Blau mittels Alkalien unter gewissen Bedingungen eine Ueberführung des nascierenden Ferrohydrates durch das gleichzeitig gebildete Kaliumferricyanid erfolgen und infolge

Reduktion des letzteren in den Reaktionsprodukten sich Kaliumferrocyanid neben Ferrihydrat vorfinden kann. Letztere beiden Verbindungen sind aber bisher stets als die charakteristischen Zersetzungsprodukte des Berlinerblaus bei Kontakt mit Alkalien betrachtet werden.

Schon vor Jahren wurde von mir in einer ausführlicheren Mitteilung über oxydierende Eigenschaften gewisser metallischer Cyanverbindungen[1]) gezeigt, dafs Berlinerblau und Turnbulls-Blau ein verschiedenes Verhalten zu Guajakharzlösung zeigen und dafs andererseits Ferrocyankupfer und Ferricyankupfer sich durch die Wirkung auf Jodkalium- oder Jodkadmium-Stärkelösung unterscheiden. Während nämlich das aus Ferrisalzen durch gelbes Blutlaugensalz gefällte „Berlinerblau" nach Analogie der Ferrisalze auf Guajaktinktur bläuend bezw. oxydierend wirkt, verhält sich das aus Ferrosalzen und rotem Blutlaugensalz entstehende „Turnbull's-Blau" diesem Reagens gegenüber indifferent, vorausgesetzt, dafs demselben kein Kaliumferricyanid, welches Guajakharz zu bläuen vermag, anhängt.[2]) In gleicher Weise wie Berlinerblau, aber mit noch gröfserer Intensität wirken die aus Kupferoxydsalzen durch die beiden Blutlaugensalze gefällten Verbindungen auf Guajakharzlösung ein; das Ferrocyankupfer differiert aber seinerseits von dem Ferricyankupfer darin, dafs ersteres die Jodsalzstärkelösung nicht zersetzt, während das letztere schon in kleinsten Mengen eine starke Bläuung des genannten Reagens bewirkt.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen konnte die gleichzeitige Gegenwart von Berlinerblau und Turnbull's-Blau in dem bei der M. Reaktion gebildeten blaugefärbten Produkte durch folgende Erscheinungen dargethan werden:

1. Zeigte der blaue Niederschlag deutlich bläuende Wirkung auf Guajaklösung, womit die Anwesenheit von Berlinerblau konsta-

---

[1]) S. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1869, No. 2, 3, 4 und Wittstein's V. J. Schr. f. prakt. Pharm. 1869, Heft 2.

[2]) Nach Schönbein wird umgekehrt durch Kaliumferrocyanid das Guajakblau (Guajakonsäure-Ozonid) infolge Reduktion entfärbt. Eine neuere Beobachtung zeigt mir, dafs diese Erscheinung nur mit festem Salze bezw. ganz frischer Lösung hervorgerufen werden kann, da ältere Lösungen stets (durch spontane Oxydation!) etwas Kaliumferricyanid enthalten und in diesem Zustande Guajakblau nicht entfärben, sondern im Gegenteil Guajakharzlösung zu bläuen vermögen.

tiert war; es soll jedoch hier beigefügt werden, dafs sich diese Art des Nachweises von Berlinerblau in der Niederschlagsmischung deshalb als weniger brauchbar und wertvoll erweist, weil die Färbungen des sog. Guajakblaus und der blaugefärbten Cyaneisenverbindungen eine gewisse Aehnlichkeit zeigen und überdies die Filter meist nicht geringe Durchlässigkeit für die letzgenannten feinsuspendierten Niederschläge aufweisen, so dafs eine richtige Beurteilung der Reaktion mit etwas komplizierteren Verhältnissen zu rechnen hat. 2. Wenn die Zerlegung der blauen Niederschläge mit reinen Alkalien in einem Apparate vorgenommen wird, der die Einführung eines indifferenten Gases und damit den Ausschlufs oxydierender Wirkungen atmosphärischen Sauerstoffes gestattet, so resultiert stets eine Lösung, welche nach der Neutralisation ebenso durch Ferrisalze, wie durch Ferrosalze blau gefällt wird, somit aus Berlinerblau entstandenes Ferrocyankalium, wie auch aus Turnbull's-Blau gebildetes Ferricyankalium enthält. 3. Wird die Zersetzung der blauen Produkte unter den soeben angeführten Bedingungen vorgenommen, so liefert die alkalische Lösung nach ihrer Neutralisation bei Zusatz von Kupfersalz (z. B. Cuprisulfat) einen gemischten Niederschlag, welcher neben guajakbläuendem Kupferferrocyanid auch guajakbläuendes Kupferferricyanid führt, welch letzteres überdiefs eine stark bläuende Wirkung auf Jodsalzstärkelösung ausübt. Das vorhandene Ferrocyankupfer entspricht annähernd dem im blauen Produkte der M. Reaktion vorhandenen Berlinerblau, das Ferricyankupfer dagegen dem beigemengten Turnbull's-Blau. Bezüglich des quantitativen Verhältnisses der beiden blauen Verbindungen in dem gemischten Produkte stellte es sich heraus, dafs in allen Fällen, in denen nach Mafsgabe des früher gesagten verfahren wurde, in dem Gemenge das Berlinerblau prädominierte, das Turnbull's-Blau dagegen in bedeutend geringeren Mengen vorhanden war; es mufste daraus der Schlufs gezogen werden, dafs bei der in angedeuteter Weise vorgenommenen M. Reaktion, d. h. bei Einwirkung reinen M. auf gemischte Lösungen ungefähr gleicher Mengen von rotem Blutlaugensalz und Ferrisalz die Reduktionswirkung des M. sich durchaus vorwiegend dem Kaliumferricyanid gegenüber geltend macht. Weitere Versuchsreihen zeigten im Uebrigen, dafs der besagte Reduktionsprozefs, im Vergleiche mit der reduzierenden Wirkung des M. auf

das Ferrisalz, um so mehr vorwiegt, 1. je verdünnter die verwendeten Salzlösungen sind, 2. je ausgeprägter die saure Reaktion der Flüssigkeit ist, welche durch vorheriges Ansäuern der Reaktionsmischung hervorgerufen wird, und 3. je höher die Reaktionstemperatur ansteigt.

In ähnlicher Weise, wie für die getrennte Einwirkung des M., einerseits auf Ferrichlorid und andererseits auf Kaliumferricyanid, wurde im weiteren eine wenigstens annähernde Schätzung der Mengen der beiden genannten Eisenverbindungen versucht, welche bei Einwirkung des M. auf gemischte Lösungen derselben dem reduzierenden Einflusse des Alkaloids unterliegen. Das Verfahren, welches wegen etwelcher Komplikation der Versuchsbedingungen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben konnte, sondern lediglich eine Orientierung über einen Kardinalpunkt bezweckte, bestand darin, daſs 1. die bei der M.-Reaktion auftretenden blaugefärbten Produkte in der schon oben angedeuteten Weise unter Luftabschluſs beziehungsweise in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit reinen Alkalien zerlegt und sodann das hierbei resultierende Ferrohydrat und Ferrihydrat quantitativ bestimmt wurde, 2. die bei dieser Zerlegung erhaltene, von den Eisenoxyden getrennte alkalische Lösung nach der Neutralisation und nachherigem Ansäuern mit Kupfersulfat gefällt und endlich das sich abscheidende Gemenge von Kupferferro- und ferricyanid in seiner Wirkung auf Jodkaliumstärkelösung (s. o.) mit bestimmt zusammengesetzten Mischungen der beiden Kupferverbindungen kolorimetrisch verglichen wurde, in ähnlicher Art, wie dies behufs approximativer Bestimmungen bei Einwirkung von Ozon oder von salpetriger Säure auf Jodkaliumstärke zuweilen zu geschehen pflegt.

Die Ergebnisse der zu erwähntem Zwecke ausgeführten Versuchsreihen gehen dahin, daſs 100 Teile Morphin in einem Gemenge von je gleich viel (100 Teile) gelösten Ferrichlorids und gelösten Kaliumferricyanids zum wenigsten 2—2,5 Teile Ferrichlorid und im Maximum 65 Teile Kaliumferricyanid reduzieren.

Wenn nun auch bei diesen Zahlen gewisse durch Variationen einzelner Versuchsbedingungen bewirkte Schwankungen unvermeidlich und erklärlich sind, so ergiebt sich aus denselben immerhin die nicht uninteressante Thatsache, daſs bei unserer Morphin-Reaktion, im Vergleiche mit der separaten Einwirkung des Morphins entweder

auf Eisenchlorid oder auf rotes Blutlaugensalz, gleichzeitig eine wesentliche Verstärkung der Reduktionswirkung des Alkaloides und eine bedeutende Verschiebung dieser Wirkung im Sinne der weit vorwiegenden Reduktion des Kaliumferricyanides stattfindet, mit anderen Worten, dafs dabei das blaue Reaktionsprodukt in der Hauptsache aus wirklichem „Berliner Blau" besteht. Wir würden demnach hier, um gewisse Auffassungen und Begriffe der älteren theoretischen Chemie in Ehren zu halten, einen bemerkenswerten Fall „prädisponierender Verwandtschaftswirkung" vor uns haben.

Zum Schlusse dieser Angaben über die Morphin-Reaktion möge, besonders im Hinblick auf gewisse immer noch ungenügend gewürdigte Unterschiede zwischen anorganischen Ferrisalzen und manchen organischen Ferrisalzen, bemerkt werden, dafs keinerlei deutlich nachweisbare reduzierende Wirkung des Morphins auf Lösungen des löslichen, colloidalen Ferrihydrates, sowie auf Ferriacetatlösung zu konstatieren ist, ebenso wenig wie auf Gemenge der letzgenannten Ferriverbindungen mit Kaliumferricyanid. Dieses negative Verhalten, welches später auch für das Acetanilid zu erwähnen sein wird, steht ohne Zweifel in Beziehung zu der bekannten Indifferenz von „Ferrum dialysatum solutum", „Ferrum aceticum solutum" und gewissen anderen organischen Eisenoxydsalzen gegen Ferrocyankalium und gegen Rhodansalze, Erscheinungen, welche von der modernen physikalischen Chemie längst in Betracht gezogen und mittels der Dissoziationsverhältnisse und der Jonen-Theorie erklärt worden sind.

II. Acetanilid.

Die Versuche über Wirkungen des Acetanilides auf die bei vorstehend besprochener Morphin-Reaktion beteiligten Eisenverbindungen wurden durch Beobachtungen über gewisse alkaloidartige Reaktionen des Acetanilids angeregt, die ich vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift[1]) niedergelegt habe und aus welchen sich bezüglich des Verhaltens zu Oxydationsmitteln, u. A. auch zu Kaliumferricyanid, verschiedene Analogien mit Strychnin und Morphin ergeben hatten, ohne dafs jedoch Verwechslungen der beiden genannten Pflanzenbasen mit Acetanilid ohne Weiteres zu befürchten wären. Es war jedoch aus dem angedeuteten Grunde nicht uner-

[1]) S. Arch. Pharm. 1894. 249.

wünscht, das als Medikament nicht unwichtige Acetanilid oder „Antifebrin" hinsichtlich seiner Wirkung auf das Gemisch von Ferrisalz und Kaliumferricyanid, wie auch auf diese beiden Verbindungen im Einzelnen kennen zu lernen.

Das Hauptergebnis der hierauf gerichteten Versuche, deren experimentelle Einzelheiten in vielen Punkten mit denjenigen der M.-Versuche übereinstimmten, läfst sich zunächst dahin formulieren, dafs erstens das Acetanilid ein Gemenge von Ferrisalz- und Kaliumferricyanidlösung in augenfälligster Weise bläut und dafs zweitens diese Verbindung sowohl Ferrisalze, als auch rotes Blutlaugensalz für sich allein zu reduzieren vermag. Bei eingehender Beobachtung zeigen sich jedoch sogleich einzelne auffallende Unterschiede, je nachdem die betreffenden Reaktionen in neutralen oder in stark angesäuerten Mischungen vor sich gehen und je nachdem das Acetanilid mit Lösungen von mittlerer oder höherer Temperatur zusammengebracht wird. Es soll deshalb im folgenden das Verhalten des Acetanilids unter verschiedenen Bedingungen in den Hauptpunkten mitgeteilt werden.

I. Wenn gleiche Mengen feinst pulverisierten Acetanilids und Kaliumferricyanids mit dem 30—50 fachen Wasser bei 15° und unter Einhaltung neutraler Reaktion der Mischung in Kontakt gebracht sind und die Flüssigkeit wiederholt geschüttelt wird, so ist nach ungefähr 30 Minuten eine schwache Reduktion des erwähnten Salzes bemerkbar, welche jedoch nach 12—24 stündigem Stehen der Mischung nur unerheblich vermehrt scheint.

Wird Acetanilid in genau gleicher Weise mit Ferrichlorid versetzt und die Lösung wie oben behandelt, so läfst sich auch in diesem Falle nach Ablauf von ca. 30 Minuten eine relativ schwache Reduktion des Ferrisalzes konstatieren, welche nach 12—24 Stunden nicht merklich gesteigert erscheint; jedoch ist hier die Reduktionswirkung des Acetanilids eine nachweisbar intensivere als bei der Reaktion auf Kaliumferricyanid.

Wesentlich anders gestaltet sich die Reaktion, wenn behufs simultaner Wirkung auf die beiden Eisenverbindungen gleiche Quantitäten Acetanilid, Eisenchlorid und Ferricyankalium mit der 50 fachen Wassermenge in Berührung gebracht werden, ohne dafs in den übrigen Versuchsbedingungen eine Aenderung eintritt. In diesem

Falle erfolgt die Reduktion rasch und intensiv genug, um schon nach einer halben Stunde eine grünblaue Färbung der anfangs gelben Lösung zu bewirken, und nach 12—24 stündigem Stehen ist eine starke Ausscheidung blauen Niederschlages eingetreten. Wird der letztere (mittels alkalischer Behandlung, Abscheidung und Prüfung der Eisenoxyde und Fällung des neutralisierten Filtrats mit Kupfersalz etc.) weiter untersucht, so erweist sich derselbe als vorwiegend aus „Turnbull's Blau" bestehend, woraus zu folgern ist, daſs unter besagten Umständen die Hauptwirkung des Acetanilids in einer Reduktion des Ferrisalzes besteht.

II. Wird Acetanilid auf stark angesäuerte Lösungen der mehrfach genannten Salze (bezw. bei Anwesenheit gröſserer Mengen von Schwefelsäure oder anderen Mineralsäuren) einwirken gelassen, so ist, unter sonst gleichen Bedingungen, ein nicht unerheblicher Unterschied in den beiden Reduktionswirkungen gegenüber der Reaktion in neutraler Lösung zu beobachten. Die Reduktionswirkung auf Kaliumferricyanid ist eine merklich stärkere, als bei Kontakt von Acetanilid auf Eisenchlorid in säurefreier Lösung bei 15° und andererseits ist die reduzierende Wirkung auf Ferrichlorid in diesem Falle eine merklich schwächere, als diejenige auf neutrale Kaliumferricyanid-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Es kann deshalb nicht befremden daſs bei Gegenwart von Säure auch die Wirkung des Acetanilids auf ein Lösungsgemisch der beiden Salze eine etwas andere sein wird. Es erfolgt in der That unter diesen Umständen sehr bald, d. h. innerhalb der ersten 30 Minuten eine energische Reduktion unter Abscheidung eines blauen Niederschlages, welcher, ähnlich wie bei der M.-Reaktion und in analoger Weise untersucht, vorwiegend aus „Berlinerblau" besteht und somit die Reduktion des Kaliumferricyanides als das Hauptmoment in der fraglichen Reaktion erkennen läſst.

III. Von relativ geringerem Einflusse als die sauere Reaktion ist die Temperatur der Flüssigkeiten, insoweit es sich wenigstens um die getrennte Wirkung des Acetanilids auf Eisenchlorid oder auf rotes Blutlaugensalz handelt. Werden die unter I beschriebenen Versuche unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen so modifiziert, daſs die Substanzen bei einer Temperatur von ungefähr 90° auf einander wirken, so ist bei der Lösung des Kaliumferricyanids die

reduzierende Wirkung innerhalb der ersten halben Stunde kaum erheblich stärker als bei 15°, und selbst nach dem Erkalten und weiteren Stehen während 24 Stunden ist der Unterschied im Vergleiche mit der bei gewöhnlicher Temperatur behandelten Reaktionsmischung keineswegs bedeutend.

Bei dem Kontakt von Acetanilid mit Ferrichlorid in höherer Temperatur läfst sich relativ bald eine ziemlich bemerkbare, durch blaugrüne Färbung der Flüssigkeit sich verratende Reduktionswirkung konstatieren, welche jedoch auch durch längeres Stehen der Mischung nach dem Erkalten kaum merkbar zunimmt. Immerhin ist in diesem Falle die Reduktion des Eisensalzes unzweifelhaft deutlicher, als bei analoger Einwirkung auf Ferricyankalium.

Sehr auffallend, weil anscheinend im Widerspruche mit dem Verhalten des Acetanilids sowohl zu Kaliumferricyanid als andererseits zu Ferrichlorid in kalter und warmer Lösung, ist die bei ca. 90° erfolgende Einwirkung der genannten Verbindung auf die gemengten Lösungen von Eisenchlorid und Ferricyankalium. Es entsteht sogleich ein blauer Niederschlag, welcher nach seiner Abscheidung bei Zerlegung mit Alkali vorwiegend Ferrihydrat und aufserdem ein Filtrat lieferte, welches hauptsächlich Ferrocyansalz enthielt und mit Kupfersulfat, eine im wesentlichen aus Ferrocyankupfer bestehende Fällung erzeugte. Der fragliche blaugefärbte Niederschlag, welcher in vollkommen ausgewaschenem und frischgefälltem Zustande starke bläuende Wirkung auf Guajakharz äufserte, war deshalb seinem Hauptbestandteile nach als „Berlinerblau“ zu betrachten, wenn auch dessen Zusammensetzung keineswegs vollkommen mit derjenigen übereinstimmt, welche dem durch Morphin aus einem Gemisch von Ferrichlorid und Ferricyankalium ausgeschiedenen Produkte entspricht.

Was endlich die schon bei den Beobachtungen über Morphin berührte Wirkung von Acetanilid auf „lösliches Eisenoxyd“ (zu welchem seinem Verhalten nach z. B. auch das offizinelle Ferriacetat zu zählen ist), betrifft, so scheint sich Acetanilid zu einer Mischung von löslichem Eisenoxyd oder von Ferriacetat und Kaliumferricyanid indifferent zu verhalten, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Wird lösliches Ferrihydrat (in Form von Liq. ferr. dialys.) oder gelöstes Ferriacetat in genügender Verdünnung mit gelöstem Kaliumferricyanid versetzt, so findet, im Gegensatze zu der bei Vermischung

anorganischer Ferrisalze mit rotem Blutlaugensalze erfolgenden Bräunung, keine merkliche Veränderung statt; dagegen scheidet, wie zu erwarten ist, die Flüssigkeit beim Erhitzen zum Kochpunkte Eisenoxydhydrat aus. Läfst man nun auf derartige Gemische der beiden Eisenverbindungen mit Kaliumferricyanid feinverteiltes Acetanilid einwirken, so ist auch nach längerer Zeit keine Bildung eines blauen Produktes zu konstatieren, wohl aber wird auch hier durch Kochen Eisenoxyd abgeschieden. Dafs unter diesen Umständen eine Reduktion der Ferriverbindung nicht in nachweisbarer Masse eintritt, ergiebt sich direkt aus dem Ausbleiben einer Bläuung des Gemisches, dessen Gehalt an Ferricyankalium bei Bildung von Ferrohydrat oder Ferroacetat sofortige Abscheidung von Turnbulls Blau bedingen würde. Andererseits ist, bei dem indifferenten Verhalten von Ferrocyankalium zu den Lösungen kolloidalen Eisenoxyds, in dieser Reaktionsmischung die Reduktion oder Nicht-Reduktion des roten Blutlaugensalzes durch Acetanilid nur so einigermafsen zu eruieren, dafs die durch Filtration von dem ungelösten Anilinderivate befreite Lösung mit Ferrichlorid versetzt und eine dabei auftretende Veränderung augenblicklich beobachtet wird. Mehrere auf diese Art vorgenommene Kontrollversuche ergaben, dafs unter den erwähnten Bedingungen eine Reduktion des Kaliumferricyanids nicht oder höchstens spurenweise zu beobachten ist!

Ein der Erwartung nicht vollkommen entsprechendes Verhalten zeigt Acetanilid, wenn dasselbe mit oxydulfreien Lösungen des „löslichen Eisenoxyds“ zusammengebracht wird. Bringt man beispielsweise das erwähnte Präparat zu einer verdünnten, von Ferrosalz freien Lösung von Ferriacetat, so ist zunächst anscheinend keine Reaktion bemerkbar, mit Ausnahme einer starken Verdunklung der Färbung; die Flüssigkeit bleibt auch beim Erhitzen klar und dunkel gefärbt, ohne dafs Ausscheidung von Eisenoxyd eintritt. Wird jedoch nach einiger Zeit das lösliche Eisenoxyd durch Salzsäurezusatz in Ferrichlorid übergeführt und hierauf unverzüglich Kaliumferricyanid zugesetzt, so tritt sofort eine auf kleine Mengen Ferrochlorid hindeutende Grünfärbung der Lösung ein. Diese Bildung von Ferrochlorid scheint jedoch nicht etwa auf einer durch Acetanilid bewirkten Reduktion des nachträglich entstandenen Eisenchlorids, sondern auf einer Reduktion des ursprünglich vorhandenen löslichen

Eisenoxyds (Ferriacetats) zu beruhen, da Acetanilid auf Ferrichlorid nicht augenblicklich, sondern erst nach mehreren Minuten reduzierend wirkt. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs die erwähnte erhebliche Verdunkelung der Lösung zu dem Vorgange in irgend einer Beziehung steht.

Das Hauptresultat der hier mitgeteilten Beobachtungen, deren gelegentliche Ergänzung in verschiedenen Punkten beabsichtigt ist, läfst sich vorläufig in die wenigen Sätze zusammenfassen:

1. Morphin wirkt sowohl auf Eisenchlorid, als auf Kaliumferricyanid deutlich reduzierend ein, und zwar ist bei Kontakt des M. mit neutralen Lösungen der genannten Salze die Reduktionswirkung auf das Ferrisalz merklich stärker, als auf Kaliumferricyanid, während bei Einwirkung auf saure Lösungen das umgekehrte Verhältnis stattfindet.

2. Morphin scheidet bei Einwirkung auf neutrale oder angesäuerte Mischungen der Lösungen obenerwähnter Salze blaugefärbte Niederschläge ab, welche stets vorwiegend aus „Berlinerblau“ und relativ geringen Mengen „Turnbull's Blau“ bestehen.

3. Acetanilid wirkt sowohl auf Eisenchlorid, als auf Kaliumferricyanid reduzierend ein, jedoch in weniger intensivem Grade als Morphin. Wird jedoch Acetanilid mit Mischungen der genannten Salze zusammengebracht, so erfolgt meist baldige und energische Reduktionswirkung unter Bildung blauer Niederschläge, welche bei Kontakt mit neutralen Lösungen hauptsächlich aus „Turnbull's Blau“ bestehen, bei Kontakt mit stark sauren oder mit stark erwärmten Lösungen (90°) jedoch vorwiegend (wie bei Morphin) „Berlinerblau“ enthalten.

4. Morphin sowohl wie Acetanilid erzeugen in Mischungen von Ferriacetat (oder andern Formen von „löslichem Eisenoxyd“) und Kaliumferricyanid keine blaugefärbten Reaktionsprodukte und äufsern somit unter diesen Umständen keine oder nur sehr unerhebliche Reduktionswirkung auf das Ferrisalz und wahrscheinlicherweise ebensowenig auf das Ferricyankalium.

Schliefslich soll die Bemerkung nicht unterdrückt werden, dafs die teils längst bekannten, teils in einigen meiner früheren Publikationen nachgewiesenen spezifischen Oxydationswirkungen verschiedener metallischer Cyan-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodan-

Verbindungen mehr und mehr eine gründliche Revision unserer Ansichten über die Konstitution jener Körper nahezulegen scheinen, welche Aufgabe jedoch aus naheliegenden Gründen den Vertretern der neuern theoretischen Chemie überlassen bleiben muſs.

Straſsburg, April 1896.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

62. Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Xanthinsalze (Pseudotheobromin).

Erste Mitteilung.

Von Dr. H. Pommerehne.

(Eingegangen den 1. III. 1896.)

Auf die Aehnlichkeit des Xanthins mit dem Theobromin und Coffein hat bereits Strecker[1]) aufmerksam gemacht, und zugleich die Vermutung ausgesprochen, daſs diese 3 Basen eine homologe Reihe bilden. Strecker versuchte jedoch vergebens seine Ansicht experimentell durch Ueberführung des Xanthins in Theobromin durch Methylierung des Xanthinsilbers zu beweisen. Unter diesen Bedingungen resultierte allerdings ein zweifach methyliertes Xanthin[2]), von dem jedoch Strecker angiebt, daſs es nur ein mit dem Theobromin isomerer, aber in seinen Eigenschaften davon verschiedener Körper sei, dessen weitere Beschreibung er sich vorbehalte. Erst Emil Fischer[3]), welcher statt des amorphen Xanthinsilbers das krystallinische Bleisalz des Xanthins für denselben Zweck benutzte, erhielt ein Produkt, welches alle Eigenschaften des Theobromins besaſs, und welches er, um jeden Zweifel an der Identität desselben mit dem natürlichen Theobromin zu beseitigen, auch noch nach der Methode von Strecker in Coffein überführte.

---

1) Annal. 118 p. 172.
2) Annal. 118 p. 172.
3) Annal. 215. p. 311.

Emil Fischer wies ferner nach, dafs das Theobromin thatsächlich als ein Dimethylxanthin aufzufassen ist, welches durch folgende Formel zum Ausdruck gelangt:

```
N . CH3—CH
|        ||
CO       C—N . CH3
|        |  \
|        |   >CO
|        |  /
NH ——— C=N
```

Der Theorie nach lassen sich jedoch die beiden Methylgruppen in dem Dimethylxanthin noch in anderer Weise verteilen und dementsprechend noch zwei andere, mit obigem Theobromin isomere Körper voraussagen. Von diesen beiden Theobrominen ist bereits eins, das Theophyllin, bekannt. Dasselbe wurde zuerst von Kossel aus den Theeblättern isoliert und später von E. Fischer aus der Dimethylharnsäure dargestellt. Dieses Theophylin enthält nach Kossel's Angabe[4]) beide Methylgruppen im Alloxankern und besitzt daher folgende Konstitution:

```
N.. CH3—CH
|       ||
CO      C—NH
|       |  \
|       |   >CO
|       |  /
N . CH3—C=N
```

Von den drei theoretisch möglichen Dimethylxanthinen ist demnach bisher nur noch das dritte Isomere, welchem die Formel

```
NH ———— CH
|        ||
CO       C—N . CH3
|        |  \
|        |   >CO
|        |  /
NH . CH3 — C=N
```

zukommen müfste, unbekannt.

Da nun nach den Angaben von Strecker beim Behandeln von Xanthinsilber mit Jodmethyl ein mit dem naturellen Theobromin isomerer Körper entstehen soll, so war es nicht ohne Interesse zu erfahren, um welches von den beiden Isomeren es dabei sich handele. Ich nahm daher zur Entscheidung dieser Frage, bezüglich näherer Charakterisierung des hierbei entstehenden Körpers, auf Veranlassung des Herrn Geh. Rat E. Schmidt die Versuche von Strecker von neuem auf.

---

[4]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. XIII, Heft 3, p. 306.

Behufs Darstellung des Xanthinsilbers wurde Xanthin in einer genügenden Menge Ammoniakflüssigkeit unter gelindem Erwärmen gelöst und diese Lösung, nach dem Erkalten und starkem Verdünnen mit Wasser, mit überschüssigem Silbernitrat gefällt. Hierbei schied sich ein gelblich weifser, gallertartiger Niederschlag von Xanthinsilber ab, welcher durch Dekantieren mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen wurde, bis eine Probe des Filtrats keine Silberreaktion mehr gab. Nach dem Trocknen dieses Niederschlages bei 100° verblieb eine dunkelbraune, hornartige, spröde Masse, welche nach dem Zerreiben ein gelbbraunes Pulver lieferte. Strecker, welcher diesen Niederschlag nach dem Trocknen bei 120° analysierte, fand einen Silbergehalt von 56,00 Proz. Ag und erteilte dem Xanthinsilber daher die Formel $C_{10} H_4 N_4 O_4 + 2 AgO$, welche 56,22 Proz. Ag verlangt.[1])

Unter den gleichen Bedingungen unterwarf auch ich die von mir erhaltene Verbindung der Analyse, konnte jedoch nie einen so hohen Silbergehalt konstatieren, wie ihn Strecker beobachtete, vielmehr fand ich stets einen um etwa 3 Proz. niedrigeren Silberwert, wie folgende Daten zeigen:

Bei 120° bis zum konstanten Gewichte getrocknet, ergaben beim Glühen

1. 0,3212 g Substanz 0,1672 g Ag = 52,05 Proz. Ag.
2. 0,2942 „ „ 0,2044 „ Ag Cl = 0,1538 = 52,27 Proz. Ag.

In letzterem Falle wurde das Silber durch Zerstören der Substanz mittels konz. HNO_3 und Fällen mit HCl als Ag Cl bestimmt.

3. 0,2892 g Substanz 0,1524 g Ag = 52,69 Proz. Ag.
4. 0,4000 „ „ 0,2160 „ „ = 54,00 „ „
5. 0,2102 „ „ 0,1132 „ „ = 53,85 „ „
6. 0,2166 „ „ 0,1156 „ „ = 53,37 „ „
7. 0,2890 „ „ 0,1596 „ „ = 55,23 „ „
8. 0,2492 „ „ 0,1326 „ „ = 53,21 „ „
9. 0,2354 „ „ 0,1248 „ „ = 53,01 „ „
10. 0,2360 „ „ 0,1272 „ „ = 53,89 „ „

Berechnet für $C_5 H_2 Ag_2 N_4 O_2 + H_2 O = 56{,}22$ Proz. Ag.
$C_5 H_2 Ag_2 N_4 O_2 + 2 H_2 O = 53{,}37$ Proz. Ag.

Nach diesen Daten scheint es, als ob der Niederschlag des Xanthinsilbers einer Formel von der Zusammensetzung

$$C_5 H_2 Ag_2 N_4 O_2 + 2 H_2 O$$

[1]) Annal. 108 p. 148.

entspräche. Hiermit stimmen jedoch die bei der Elementaranalyse erhaltenen Resultate nicht überein, die folgende Werte für H und C ergaben:

I. 0,3420 g bei 120° getrockneter Substanz mit Cu O verbrannt, lieferten 0,0358 g H_2O. 0,2220 g CO_2.

II. 0,5982 g bei 120° getrocknet, lieferten 0,0620 g H_2O. 0,3816 g CO_2.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_5H_2Ag_2N_4O_2 + H_2O$,	$C_5H_2Ag_2N_4O_2 + 2H_2O$	I.	II
H= 1,04 Proz.	H= 1,49 Proz.	H= 1,15 Proz.	1,16 Proz.
C=15,62 „	C=14,92 „	C=17,70 „	17,66 „

Es gewinnt somit den Anschein, als ob dieser Niederschlag überhaupt keine einheitliche Zusammensetzung hat, sondern vielleicht aus einem Gemische einer Mono- und Disilberverbindung des Xanthins besteht, von denen letztere in der Hauptmenge darin vorhanden ist.

Nach dem Trocknen bei 120 bis 130° bleibt das Gewicht des Niederschlages konstant und es beginnt derselbe erst bei ziemlich hoher Temperatur sich zu zersetzen. Behufs Gewinnung von Theobromin trocknete ich den Rest dieses Xanthinsilbers bei 120° und erhitzte dasselbe dann, nachdem es fein zerrieben war, mit überschüssigem Jodmethyl etwa 6 Stunden lang im Paraffinbade auf 130 bis 140°. Nach dem Verjagen des Jodmethyls verblieb eine gelbbraune, harte Masse, welche nach dem Zerreiben mit einem Gemische von Alkohol und Wasser zu gleichen Teilen so oft ausgekocht wurde, bis sich nichts mehr löste. Hierbei ging ein Teil des Reaktionsproduktes verhältnismäfsig leicht in Lösung, wogegen ein anderer Teil desselben nur schwierig extrahiert wurde. Die vereinigten Auszüge dunstete ich alsdann auf ein kleines Volum ein, wobei sich eine beträchtliche Menge eines gelblich weifsen, dem Xanthin ähnlichen, vielleicht aus Xanthin und Methylxanthin bestehenden Körpers abschied. Dieser wurde abfiltriert und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach längerem Stehen schied sich am Boden des Gefäfses ein amorpher, etwas gelblich gefärbter Körper ab, während am Rande sich Krusten ansetzten, die, mit der Lupe betrachtet, aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestanden. Ich trennte beide Körper mechanisch möglichst von einander und bestimmte zunächst den Schmelzpunkt derselben. Der

weiſse, nadelförmige Körper schmolz völlig bei 225—270°, während der andere, selbst über diese Temperatur hinaus erhitzt, sich nur etwas dunkler färbte, sonst aber unverändert blieb, dagegen bei stärkerem Erhitzen sublimierte. Beide Körper gaben, mit Chlorwasser schnell zur Trockne verdampft, eine starke Rot- bis Rotviolettfärbung, wenn die Verdampfungsrückstände mit Ammoniak in Berührung gebracht wurden. Leider hatte ich von dem krystallisierten Körper nur so wenig erhalten, daſs ich mich zunächst auf die Bestimmung des Schmelzpunktes und die Ausführung der Amalinsäurereaktion beschränken muſste. Es scheint mir jedoch kaum zweifelhaft zu sein, daſs in dem krystallisierten Körper eine kleine Menge von Theophyllin vorlag, welches nach den Angaben von Kossel[1]) bei 264° schmilzt und nach dem Eindampfen mit Chlorwasser und Berühren mit Ammoniakdampf eine rotviolette Färbung giebt.

Pseudotheobromin.

Der amorphe, gelblich gefärbte Körper, welcher bei 100° nichts an Gewicht verlor, wurde behufs weiterer Charakterisierung in H Cl gelöst und diese Lösung mit Platinchlorid versetzt. Hierbei fiel sogleich ein aus feinen Nadeln bestehender, gelblich brauner Niederschlag aus, den ich nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Wasser zur Analyse verwendete.

0,2288 g dieses lufttrocknen Platinsalzes verloren bei 100° 0,0190 H_2O = 8,30 Proz. H_2O. Bei der Platinbestimmung hinterlieſsen

0,2098 bei 100° getrockneter Substanz 0,0530 Pt. = 25,26 Proz. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_7H_8N_4O_2HCl)^2PtCl_4 + 4H_2O$	H_2O = 8,80 Proz.
H_2O = 8,52 Proz.	
$(C_7H_8N_4O_2HCl)^2PtCl_4$	Pt. = 25.26 Proz.
Pt. = 25,27 Proz.	

Es stimmt somit das erhaltene Platinsalz sowohl im Wasser,- wie auch im Platingehalt mit dem des naturellen Theobrominplatinchlorids überein.

Um das vermeintliche Theophyllin und Theobromin in etwas gröſserer Menge zu gewinnen, wiederholte ich obigen Versuch und

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. XIII, Heft 3, p. 302.

liefs unter den gleichen Bedingungen wie früher Jodmethyl auf Xanthinsilber einwirken. Nach dem Ausziehen des Reaktionsproduktes mit verdünntem Alkohol schied sich beim Eindampfen dieser Lösung gleichsfalls zunächst wieder eine beträchtliche Menge eines dem Xanthin ähnlichen Körpers aus.

Dieser wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Beim freiwilligen Verdunsten des gelblich gefärbten Filtrats setzte sich ein weifser, amorpher Niederschlag ab, welcher eine starke Amalinsäurereaktion lieferte und beim Erhitzen nicht schmolz, also anscheinend Theobromin war. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, und versetzte ich alsdann das Filtrat, welches noch das Theophyllin als den am leichtesten löslichen Körper enthalten mufste, zur Isolierung desselben, nach den Angaben von Kossel[1]), mit salpetersaurer Quecksilberoxydlösung und soviel Natriumkarbonat, bis die Lösung nur noch ganz schwach sauer reagierte. Der dabei entstehende weifse, flockige Niederschlag wurde nach dem Absaugen in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat von HgS wurde, nach dem Verjagen des H_2S, mit Ammoniak neutralisiert, auf ein kleines Volum eingedampft und sodann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einigem Stehen schieden sich kleine, nadelförmige Krystalle ab.

Bei 100° verloren 0,1096 g dieser Krystalle 0,0138 g H_2O = 12,59 Proz.

Berechnet für $C_7H_8N_4O_2 + H_2O = 9.09$ Proz. H_2O.

Ich versuchte den Schmelzpunkt dieses Körpers zu bestimmen und erhitzte denselben zu diesem Zwecke bis auf 270°, ohne jedoch dabei eine weitere Veränderung als eine schwache Braunfärbung zu beobachten. Mit Chlorwasser und Ammoniak gab derselbe die Amalinsäurereaktion. Zur weitern Charakterisierung dieses Körpers stellte ich daraus das salzsaure Salz durch Lösen in verd. heifser HCl dar. Beim Stehen über Schwefelsäure schied sich dasselbe in feinen Nadeln ab.

Bei 100° verloren dieselben nichts an Gewicht.

Zur Chlorbestimmung wurden 0,1378 g bei 100° getrockneter Substanz mit $^1/_{10}$ N. KOH titriert und 10,5 ccm verbraucht = 0,037275 g Cl = 27,05 Proz. Cl.

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. XIII, Heft 3, p. 298.

Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wurde das Chlor noch durch Silbernitrat gefällt und als Ag Cl zur Wägung gebracht. Ich erhielt dabei nur 0,0924 Ag Cl = 0,02258 Cl = 16,35 Proz. Cl.

Berechnet für $C_7H_8N_4O_2HCl$ = 16,39 Proz. Cl.

Die Differenz, welche bei der Chlorbestimmung durch Titration mit $^1/_{10}$ N. KOH und bei der Fällung mit Silbernitrat beobachtet wurde dürfte nur eine Erklärung in dem Umstande finden, dafs obiger Körper, abweichend von dem Theobromin und Pseudotheobromin (s. unten) wieder KOH bindet. Leider stand mir nur sehr wenig von diesem Körper zur Verfügung, so dafs ich denselben nicht weiter charakterisieren konnte; ich mufs es daher zunächst unentschieden lassen, ob derselbe wirklich Theophyllin war, wie es den Anschein hatte.

Das Filtrat von dem durch $Hg(NO_3)_2$ hervorgerufenen Niederschlage wurde durch H_2S von überschüssigem Quecksilber befreit, diese Lösung nach dem Verjagen des H_2S mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Silbernitrat versetzt. Hierdurch fiel sofort ein weifser, flockiger Niederschlag aus, welcher nach dem Absaugen und Suspendieren in Wasser mit H_2S zerlegt wurde. Das Filtrat wurde nach dem Verjagen des H_2S mit Ammoniak neutralisiert und auf ein kleines Volum eingedampft. Bei weiterem freiwilligen Verdunsten schied sich daraus ein weifser, undeutlich krystallinischer Körper ab.

Bei der Wasserbestimmung verloren 0,3018 g bei 100° nur 0,0082 g an Gewicht = 2,17 Proz. H_2O. Auch dieser Körper gab, mit Chlorwasser eingedampft und mit NH_3 in Berührung gebracht, eine starke Rotfärbung. Ein Schmelzen trat beim Erhitzen bis auf 280° nicht ein. In der Voraussetzung, dafs dieser Körper gewöhnliches Theobromin sei, verwendete ich denselben zur Darstellung des bromwasserstoffsauren Salzes, indem ich ihn in wenig Wasser suspendierte und dieser Mischung unter Erwärmen soviel konz. H Br zufügte, bis er gelöst war. Die Lösung liefs ich nach dem Erkalten zur Krystallisation über Schwefelsäure stehen. Hierbei schieden sich sehr schöne durchsichtige, zu Drusen gruppierte, tafelförmige Krystalle ab, in derselben Weise, wie es bei dem bromwasserstoffsauren Salze des gewöhnlichen Theobromins der Fall ist.

Lufttrocken geworden, verloren 0,2850 g dieses Salzes bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet

0,0184 g H_2O = 6,45 Proz. H_2O.

Berechnet für $C_7H_8N_4O_2 \cdot HBr + H_2O$ = 6,45 Proz. H_2O.

Zur Brombestimmung löste ich das getrocknete Salz = 0,2666 g in Wasser und titrierte dasselbe mit $^1/_{10}$ N. KOH. Verbraucht wurden 10,2 ccm $^1/_{10}$ KOH = 0,0816 g Br = 30,60 Proz. Br.

Berechnet für $C_7H_8N_4O_2$, H Br = 30,65 Proz. Br.

Es enthält dieses Salz somit ein Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen abgegeben wird, dagegen spaltet es bei 100° keine Bromwasserstoffsäure ab. Das gleiche Salz des naturellen Theobromins verliert dagegen sowohl sein Krystallwasser bei 100°, sowie auch schon einen beträchtlichen Teil seines Säuregehaltes.

Der weiſse, amorphe Körper, welcher sich aus der vom ausgeschiedenen Xanthin abfiltrierten Lösung abgesetzt hatte, wurde zur weiteren Charakterisierung in das Platinsalz überführt.

Platinsalz.

$(C_7H_8N_4O_2, HCl)_2 PtCl_4 + 4H_2O$.

In verdünnter Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, fiel sofort ein gelbbrauner, aus sehr feinen Nadeln bestehender, in Wasser ziemlich schwer löslicher Niederschlag aus, welcher nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Wasser analysiert wurde. Bei 100° getrocknet verloren

0,2688 g Subst. 0,0222 g H_2O = 8,25 Proz. H_2O.

Da nun der Krystallwassergehalt dieses Platinsalzes mit dem des Platinsalzes des gewöhnlichen Theobromins übereinstimmte, so stellte ich zur weiteren Charakterisierung desselben als Theobromin daraus das salzsaure Salz desselben dar.

Salzsaures Salz.

$C_7H_8N_4O_2$, HCl.

Ich löste zu diesem Zwecke obiges Platinsalz in salzsäurehaltigem Wasser, fällte das Platin mit H_2S aus und dampfte die Lösung ein. Schon beim Erkalten derselben schieden sich schöne, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle aus.

Bei 100° getrocknet, verloren dieselben nichts an Gewicht und zeigten dadurch einen auffälligen Unterschied von dem salzsauren Salze des naturellen Theobromins, welches bei 100° nicht nur das eine Molekül Krystallwasser, sondern auch den gesamten Gehalt an Salzsäure abgiebt.

Bei der Chlorbestimmung durch Fällen mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung ergaben:

0,3170 g bei 100° getrock. Subst. 0,2121 Ag Cl = 0,0524 Cl = 16,54 Proz. Cl.

In einer zweiten Probe bestimmte ich das Cl durch Titration mit $^1/_{10}$ N. KOH.

0,2274 g bei 100° getr. Subst. verbrauchten dabei 10,5 ccm $^1/_{10}$ KOH = 0,037275 Cl = 16,39 Proz. Cl.

Berechnet für:

$C_7 H_8 N_4 O_2 HCl$ = 16,39 Proz. Cl.

$C_7 H_8 N_4 O_2 HCl + H_2 O$ = 15,56 Proz. Cl.

Goldsalz.

$C_7 H_8 N_4 O_2 HCl, Au Cl_3$.

Aus der vom abfiltrierten Chlorsilber erhaltenen Flüssigkeit schied ich das überschüssige Silber nach dem Neutralisieren der freien Salpetersäure mit Ammoniak durch Fällung mit Salzsäure ab; dampfte das Filtrat auf ein kleines Volum ein und versetzte diese Lösung mit Goldchlorid. Es schied sich sofort ein hellgelber, aus sehr feinen Nadeln bestehender Niederschlag ab.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° nichts an Gewicht.

0,2596 g bei 100° getrockneter Substanz hinterließen beim Glühen 0,0978 g Au = 37,67 Proz. Au.

Berechnet für $C_7 H_8 N_4 O_2 HCl, Au Cl_3$

37,84 Proz. Au.

Es stimmt also auch das Goldsalz dieses Körpers, sowohl im Goldgehalte, sowie darin, daß derselbe wasserfrei krystallisiert, völlig mit dem gewöhnlichen Theobromingoldchlorid überein. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, daß bei der Einwirkung von $CH_3 J$ auf Xanthinsilber, obschon dieselbe nicht ganz glatt verläuft, indem einerseits dabei ein dem Xanthin ähnlicher Körper entsteht, anderseits auch anscheinend Theophyllin in geringer Menge gebildet wird, doch in der Hauptmenge eine Verbindung entsteht, welche in der Zusammensetzung der Formel des Theobromins entspricht. Das abweichende Verhalten des chlorwasserstoffsauren und bromwasserstoffsauren Salzes derselben berechtigen jedoch zu der Annahme, daß das bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Xanthinsilber entstandene Theobromin nicht mit dem naturellen Theobromin identisch, sondern nur damit isomer ist, wie schon Strecker angiebt.

Abgesehen von dem verschiedenen Verhalten der halogenwasserstoffsauren Salze dieser Verbindung von dem entsprechenden des naturellen Theobromins, besitzt die freie Base auch eine weit größere Löslichkeit in Wasser wie das naturelle Theobromin; 0,05 g dieses durch KOH aus dem salzsauren Salze abgeschiedenen Pseudotheobromins wurden unter Erwärmen in 10 ccm H_2O gelöst und blieben auch beim Erkalten völlig gelöst, während das naturelle Theobromin sich in diesem Verhältnis selbst beim Erwärmen kaum ganz löste und beim Erkalten der Lösung sich fast völlig wieder abschied.

Gegen Silbernitrat verhielt sich die fragliche Base, welche zunächst als Pseudotheobromin bezeichnet sein mag, wie das naturelle Theobromin. Bei Bestimmung des Schmelzpunktes konnte ich beim Erhitzen bis auf 280° kein Schmelzen beobachten, wohl aber trat bei stärkerem Erhitzen Sublimation ein.

Leider mußte ich bei der geringen Ausbeute an reinem Material mich zunächst auf die Darstellung dieser wenigen Salze beschränken; ich behalte mir indessen vor, sobald ich in den Besitz einer größeren Menge Xanthin gelangt bin, diesen Versuch von neuem aufzunehmen, um dann an der Hand weiterer Beweise bestätigen zu können, daß es sich in dem bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Xanthinsilber entstehenden Körper nicht um das eigentliche Theobromin handelt, sondern vielleicht um das dritte Isomere der Formel $C_7H_8N_4O_2$.

Zur Vervollständigung dieser Untersuchung habe ich auch noch auf anderem Wege das Xanthin zu methylieren versucht, um zu sehen, ob die dabei entstehenden Verbindungen mit dem naturellen Theobromin identisch seien. Von den gewöhnlich zur Methylierung der Xanthinbasen angewendeten Methoden kommen, abgesehen von der Einwirkung von Methyljodid auf die Silberverbindung derselben, noch folgende in Betracht:

1. Einwirkung von Jodmethyl auf die Bleiverbindung des Xanthins im geschlossenen Rohre.
2. Einwirkung von Jodmethyl auf die Lösung des Xanthins in alkoholischer Kalilauge.

A. Einwirkung von Jodmethyl auf die Bleiverbindung des Xanthins.

Nach dieser von E. Fischer[1]) angegebenen Methode löste ich Xanthin in der zur Bildung des neutralen Salzes $C_5 H_2 N_4 O_2 Na_2$ nötigen Menge Natronlauge (bereitet durch Lösen der berechneten Menge Na in verdünntem Alkohol) und fällte diese Lösung in der Siedehitze mit essigsaurem Blei. Das bei 130° getrocknete Xanthinblei wurde mit der $1^1/_4$ fachen Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohre etwa 12 Stunden auf 100° erhitzt. Hierauf wurde das durch Jodblei stark gelb gefärbte Reaktionsprodukt nach dem Verjagen des Jodmethyls einige Male mit Wasser ausgekocht und sodann das mit in Lösung gegangene Jodblei, soweit es sich nicht beim Erkalten des wässerigen Auszuges abgeschieden hatte, mit $H_2 S$ gefällt. Die von Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit digerierte ich zur Beseitigung der noch vorhandenen H J mit überschüssigem Ag Cl und dampfte sie hierauf nach Zufügung von etwas Salzsäure auf ein kleines Volum ein. Beim Stehen über Schwefelsäure schieden sich daraus kleine weifse, warzenförmige Massen von salzsaurem Theobromin ab.

Salzsaures Theobromin.

$$C_7 H_8 N_4 O_2, H Cl + H_2 O.$$

Da das naturelle Theobromin bei 100° aus dem Hydrochlorid sowohl das Krystallwasser, wie auch die Salzsäure vollständig abspaltet, so trocknete ich die lufttrockne Verbindung zu ihrer Identificierung bei 100°, bis sie nichts mehr an Gewicht abnahm.

0,4338 g Subst. verloren dabei 0,1014 g = 23,37 Proz. $H Cl + H_2 O$.
Berechnet für $C_7 H_8 N_4 O_2 H Cl + H_2 O$ = 23,23 Proz. $H Cl + H_2 O$.

Die zurückgebliebene freie Base wurde mit Cu O verbrannt.

0,1926 Subst. lieferten 0,0790 $H_2 O$ u. 0,3286 CO_2.

Berechnet für: $C_7 H_8 N_4 O_2$	Gefunden:
H = 4,44 Proz.	H = 4,55 Proz.
C = 46,66 Proz.	C = 46,53 Proz.

Mit Chlorwasser eingedampft und mit Ammoniak in Berührung gebracht, gab der Körper eine starke Rotfärbung (Amalinsäurereaktion). Die erhaltene Verbindung ist somit, im Einklang mit den Angaben von E. Fischer, Theobromin, und zwar ist dasselbe nach

[1]) Annal. 215 p. 311.

dem Verhalten des salzsauren Salzes beim Trocknen als identisch mit dem naturellen Theobromin anzusehen. Hierfür spricht auch die schwere Löslichkeit der freien Base in Wasser, welche die gleiche ist wie beim naturellen Theobromin. Die Bildung eines in seinem Verhalten dem Hydrochlorid des Pseudotheobromins analogen Körpers konnte ich bei dieser Einwirkung nicht beobachten.

B. Einwirkung von Jodmethyl auf die Lösung des Xanthins in alkoholischer Kalilauge.

Nach diesem von E. Schmidt[1]) und H. Prefsler angegebenen Verfahren erwärmte ich 2 g Xanthin mit etwas 90 proz. Alkohol und fügte sodann allmählich eine 10 proz. alkoholische Kalilauge zu, die etwas mehr als die zur Bildung des neutralen Salzes $C_5 H_2 N_4 O_2 K_2$ nötige Menge KOH enthielt. Ich erhitzte hierauf die Mischung bis zum Kochen und fügte noch soviel Wasser zu, bis Lösung eintrat. Nach Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl wurde das Gemisch etwa 8 Stunden im Dampfbade erhitzt. Die dabei erhaltene, fast völlig klare alkoholische Lösung verdampfte ich zur Trockne und wusch den fein zerriebenen Rückstand zur Entfernung des Jodkaliums und ausgeschiedenen Jods mit kleinen Mengen 90 proz. Alkohol aus, bis er völlig weifs war. Hierauf löste ich denselben in salzsäurehaltigem Wasser und dampfte diese Lösung, nachdem dieselbe noch eine Zeit lang zur Beseitigung der letzten Mengen Jod mit überschüssigem Ag Cl digeriert war, auf ein kleines Volum ein. Nach einigen Tagen hatten sich daraus kleine, warzenförmige Massen von salzsaurem Theobromin abgeschieden. Bei 100° getrocknet, verloren

0,1986 g Subst. 0,0456 g an Gew.

Gefunden:	Berechnet für:
22,96 Proz. H_2O + HCl.	$C_7 H_8 N_4 O_2 HCl + H_2O$
	23,23 Proz. HCl + H_2O.

Die hierbei zurückgebliebene freie Base lieferte bei der Elementaranalyse aus

0,1488 g Subst. 0,0590 H_2O.
0,2538 CO_2.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_7 H_8 N_4 O_2$
4,41 Proz. H.	4,44 Proz. H.
46,63 „ C.	46,66 „ C.

[1]) Annal. 217, p. 294.

In Wasser löste sich die Base sehr schwer. Mit Chlorwasser eingedampft und mit Ammoniak in Berührung gebracht, trat eine starke Rotfärbung ein. Nach dem Verhalten des Hydrochlorids, sowie der schweren Löslichkeit der freien Base in Wasser, ist das bei dieser Einwirkung entstandene Theobromin auch als identisch mit dem naturellen anzusehen.

Bei einer Wiederholung dieses Versuchs erhielt ich jedoch ein salzsaures Salz, welches sich anders wie das bei der ersten Einwirkung entstandene verhielt. Beim Trocknen bei 100 ⁰ verloren 0,5812 g Subst. 0,0566 g an Gew. = 9,70 Proz. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter HCl verloren 0,2292 g Substanz 0,0216 g an Gewicht = 9,42 Proz. Wegen dieses auffälligen Verhaltens krystallisierte ich das Salz nochmals aus konzentrierter HCl um. Hierbei schieden sich als erste Krystallisation kleine, feine Nadeln ab. In kaltem Wasser lösten sich dieselben verhältnismäfsig leicht und vollständig, während beim Zusammenbringen des Hydrochlorids des naturellen Theobromins mit Wasser sich unter Abspaltung von Salzsäure freies Theobromin abscheidet. Bei 100⁰ getrocknet, verloren dieselben nichts an Gewicht. Bei der Chlorbestimmung durch Fällung mit Silbernitrat ergaben 0,0524 dieses bei 100⁰ getrockneten Salzes

0,0353 g Ag Cl = 0,00873 Cl = 16,66 Proz. Cl.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_7H_8N_4O_2HCl$
16,66 Proz. Cl	16,39 Proz. Cl

In der Mutterlauge obiger Krystalle bildete sich beim Stehen über Schwefelsäure eine Verbindung, die sich in warzenförmigen Aggregaten abschied, welche dem Hydrochlorid des naturellen Theobromins sehr ähnlich sahen. Bei 100⁰ getrocknet, verloren 0,0758 g Substanz 0,0082 g an Gewicht = 10,81 Proz. Nach diesen Daten hat sich bei der zweiten Einwirkung von CH_3J auf Xanthinkalium offenbar ein Gemisch aus dem naturellen Theobromin und dem damit isomeren Körper gebildet, aus welchem ein Teil des letztern sich bei der ersten Krystallisation in reinem Zustande abgeschieden hatte. Es verläuft demnach die Einwirkung von Jodmethyl auf die Kaliumverbindung des Xanthins nicht ganz glatt; jedoch vermag ich vorläufig nicht zu entscheiden, unter welchen Be-

dingungen hierbei ein einheitliches Produkt und unter welchen ein Gemisch der beiden Körper entsteht.

Wie obige Versuche zeigen, liefern die verschiedenen Metallverbindungen des Xanthins bei der Einwirkung von Jodmethyl verschiedene Körper der Formel $C_7H_8N_4O_2$, es müssen demnach die Metallatome auch an verschiedenen Stellen im Moleküle des Xanthins eingetreten sein.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Von Ernst Schmidt.

63. Ueber Kreatinine verschiedenen Ursprungs.

Von M. Toppelius und H. Pommerehne.*)

Die Frage, ob es verschiedene, mit einander isomere Kreatinine giebt, ist bereits von G. S. Johnson[1]) aufgeworfen und experimentell studiert worden. Beim Vergleiche der Eigenschaften der Keratinine verschiedener Bereitungsweise kommt Johnson zu dem Schlufse, dafs das aus dem Harne direkt dargestellte Kreatinin (K.) von demjenigen differiere, welches resultiert, wenn man jenes Harnkreatinin zunächst in Kreatin überführt und dieses wieder in Kreatinin (U. K.) zurückverwandelt. Diese Kreatinine sollen sich ferner von dem unterscheiden, welches aus Fleischkreatin dargestellt werden kann. (F. K.)

Je nach den obwaltenden Versuchsbedingungen sollen sich die diversen Kreatinine in verschiedenen Krystallformen ausscheiden. So hat Johnson z. B. bei dem Harnkreatinin (K.) drei verschiedene Formen, bei dem umgewandelten Kreatinin (U. K.) sogar vier verschiedene Modifikationen beobachtet. Die Verschiedenheit in den Eigenschaften dieser Kreatinine soll sich ferner auch in den Löslichkeitsverhältnissen, dem Reduktionsvermögen und der Absorbtion des

---

*) Die vorstehenden Untersuchungen sind zum Teil von Herrn M. Toppelius, zum Teil von Herrn Dr. H. Pommerehne auf meine Veranlassung ausgeführt worden. Der Anteil eines Jeden ist durch die Ueberschriften der einzelnen Abschnitte gekennzeichnet.
E. Schmidt.

[1]) London, Proceedings of the Royal Society XLIII. 1888 p. 493.

Spektrums bemerkbar machen. Besonders charakteristisch soll weiter nach den Angaben von Johnson das Verhalten der Salze des Harnkreatinins (K.) im Vergleich zu dem des Kreatinins sein, welches aus Kreatin erhalten wird. So soll z. B. das Platinsalz des wasserfreien, aus dem Harne direkt dargestellten Kreatinins (K.) etwa nur halb soviel Wasser zur Lösung gebrauchen als das Platinsalz, welches nach vorhergegangener Umwandlung desselben in Kreatin und darauffolgender Rückverwandlung in Kreatinin resultiert. Diese beiden Platinsalze krystallisieren je mit 2 Molekülen Krystallwasser, dasjenige aus dem Fleischkreatin dagegen wird als wasserfrei betrachtet. Das Goldsalz des zuvor in Kreatin übergeführten Kreatinins (U. K.) soll ferner sich durch Aether zersetzen, das des ursprünglichen Kreatinins (K.) dagegen nicht. Endlich soll das salzsaure Salz des Harnkreatinins (K.) sich stets wasserfrei ausscheiden, während das aus Harnkreatin (U. K.) und Fleischkreatin (F. K.) dargestellte unter den gleichen Versuchsbedingungen wasserhaltig krystallisieren soll.

Es liegt nun auf der Hand, dafs wenn bei den erwähnten Salzen thatsächlich Verschiedenheiten obwalten, dieselben Unterschiede sich auch bei den entsprechenden Verbindungen des aus synthetischem Kreatin bereiteten Kreatinin (S. K.) vorfinden müssen.

Um diese Frage zu entscheiden, haben wir Kreatinine verschiedenen Ursprungs, und zwar Harnkreatinin, Fleischkreatinin, synthetisches Kreatinin und aus Harnkreatin dargestelltes Kreatinin (U. K.) einer vergleichenden Untersuchung unterzogen.

I. Harnkreatinin (K.).

(Toppelius).

Zur Darstellung des Kreatinins aus dem Harne giebt Johnson folgende Methode an: 20 Vol. frischen Harnes werden zuerst mit einem Volum kalt gesättigter Natriumacetatlösung und dann mit 5 Volum einer bei 16° gesättigten Quecksilberchloridlösung versetzt. Hierdurch fällt sofort ein weifser, flockiger, Harnsäure enthaltender Niederschlag aus, welcher unmittelbar darauf abfiltriert wird. Das anfangs klare Filtrat trübt sich aber sehr bald wieder, indem jetzt das Quecksilberdoppelsalz des Kreatinins sich abzuscheiden beginnt und innerhalb 48 Stunden vollständig ausgefällt ist. Dieser zweite

Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen und nach dem Suspendieren in Wasser mit H_2S zerlegt. Das Filtrat wird alsdann mit Tierkohle entfärbt und im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Die Waschwässer werden eingedampft, die konzentrierte Lösung derselben wird mit Wasser wieder verdünnt und nach dem Entfärben mit Tierkohle zunächst auf dem Dampfbade verdunstet und schliefslich über Schwefelsäure ebenfalls der Krystallisation überlassen.

In beiden Fällen krystallisiert das salzsaure Salz in gut ausgebildeten, luftbeständigen, wasserfreien Prismen, die sich äufserlich nicht unterscheiden. Johnson giebt indessen an, dafs die aus diesen Lösungen später erzielten freien Basen in ihren Eigenschaften verschieden sind.

Da die Arbeit Johnson's mir anfangs nur als kurzes Referat vorlag, war die von mir angewendete Methode von der Johnson's insofern etwas verschieden, als ich die durch Quecksilberchlorid hervorgerufenen Niederschläge nicht trennte, sondern zusammen abfiltrierte und mit H_2S zerlegte. Die hierbei nach dem Abfiltrieren des HgS erzielte Lösung verdunstete ich zum dicken Syrup. Die daraus nach einigem Stehen abgeschiedenen Krystalle wurden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit wenig Alkohol nachgewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Entfärben mit Tierkohle liefs ich alsdann diese Lösung zur Krystallisation an der Luft verdunsten. Nach dem Umkrystallisieren der dabei ausgeschiedenen Krystalle aus heifsem Wasser resultierten sodann ganz farblose, in Wasser leicht lösliche, rasch verwitternde Krystalle von salzsaurem Kreatinin. Wurden diese Krystalle zwischen Fliefspapier geprefst und 24 Stunden der Einwirkung einer warmen, trockenen Atmosphäre ausgesetzt, so erhielten sie ein völlig undurchsichtiges Aussehen und zeigten bei 100° keine Gewichtsabnahme mehr. Die Chlorbestimmung ergab aus

0,3036 g Substanz bei 100° getrockneten Salzes 0,2906 g $AgCl$.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_7N_3O, HCl$
Cl = 23,68 Proz.	Cl = 23,75 Proz.

Mit Pikrinsäure wurde aus der mit HCl schwach angesäuerten Lösung dieses Salzes ein gelber Niederschlag erzeugt, welcher nach dem Umkrystallisieren lange, gelbe Nadeln bildete. Mit Pikrinsäure, sowie mit Nitroprussidnatrium zeigte dieses Kreatinin in alkalischer Lösung die für Kreatinin charakteristischen Farbenreaktionen.

Im Pulfrich'schen Refraktometer ergab eine 2 prozentige Lösung dieses Kreatininhydrochlorids einen Ablenkungswinkel von 64° 45′ bei 15°. Bei der Prüfung im Laurent'schen Halbschattenapparate zeigte sich dieselbe Lösung optisch inaktiv.

Wurde dieses Hydrochlorid in der Kälte in Wasser gelöst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schieden sich grofse, durchsichtige, leicht verwitternde Krystalle in Form von rektangulären Platten aus.

0,1617 g dieses Salzes verloren bei 100° 0,0155 g an Gewicht $= 9{,}58$ Proz. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_4N_3O.HCl + H_2O$
9,58 Proz. H_2O	10,74 Proz. H_2O.

Johnson hat das salzsaure Salz des Kreatinin's immer wasserfrei erhalten. Da ich dieses von der Johnson'schen Angabe so abweichende Resultat sehr auffällig fand, so stellte ich nochmals genau nach den Angaben des Autors salzsaures Kreatinin dar. Dieses Salz krystallisierte aus einer stark salzsäurehaltigen Mutterlauge aus und die Krystalle waren luftbeständig und wasserfrei. Wurden dieselben aber nach dem Auswaschen mit etwas Alkohol in kaltem Wasser gelöst, so schieden sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung wasserhaltige Krystalle aus, welche den bei der zuerst angewendeten Methode erhaltenen genau entsprachen. Beim Umkrystallisieren aus einer nicht zu verdünnten Salzsäure gingen die ein Molekül Krystallwasser enthaltenden Krystalle wieder in wasserfreie über.

Hieraus geht hervor, dafs das aus dem Harne dargestellte salzsaure Kreatinin, je nach den Versuchsbedingungen, wasserfrei und wasserhaltig krystallisiert.

Fleischkreatinin.

(Toppelius.)

Zur Darstellung von Kreatin, bezüglich später von Kreatinin, aus dem Fleischextrakte wurde letzteres nach den Angaben von Mulder[1]) und Mouthann in 20 Teilen Wasser gelöst und diese Lösung mit Bleiessig gefällt. Nach dem Entbleien des Filtrats durch H_2S wurde die abermals filtrierte Flüssigkeit zu einem dicken Syrup eingedampft, woraus das Kreatin bei längerem Stehen auskrystallisierte. Durch Absaugen, Auswaschen mit 88 Proz. Alkohol und Um-

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1869 S. 341.

krystallisieren aus Wasser, unter Anwendung von Tierkohle, wurde das Kreatin leicht rein erhalten. Die Ueberführung des so gewonnenen, rein weißen Kreatins in Kreatinin geschah durch Uebergießen desselben mit starker H Cl und Eindampfen der Lösung bis zur Trockne. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Benutzung von wenig Tierkohle resultierte ein rein weißes Salz, welches in der Form und den Eigenschaften dem entsprechenden Chlorhydrat des Harnkreatinins durchaus glich. Bei der Chlorbestimmung des verwitterten Salzes lieferten

0,2220 g desselben 0,2118 Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_7N_3O, HCl$
23,56 Proz. Cl	23,75 Proz. Cl.

Die Refraktion einer zweiprozentigen Lösung des Salzes betrug 64° 45′ bei 15° C. Im Laurent'schen Polarisationsapparate war dieselbe Lösung optisch inaktiv. Beim freiwilligen Verdunsten einer kaltgesättigten Lösung dieses Hydrochlorids erhielt ich dieselbe Krystallwasser enthaltende Form, welche ich früher bei gleicher Behandlung des aus dem Harne dargestellten Chlorhydrats erhalten hatte. Dieses wasserhaltige Hydrochlorid ließs sich von dem vorigen keineswegs unterscheiden. Die Wasserbestimmung ergab folgendes

0,3306 g des Salzes verloren bei 100° 0,0340 g.

Gefunden:	Berechnet für:
10,28 Proz. H_2O.	$C_4H_7N_3O, HCl + H_2O$
	10,74 Proz. H_2O.

Aus salzsaurer Lösung krystallisiert das Salz ebenfalls wasserfrei. Das salzsaure aus dem Fleischkreatin dargestellte Kreatinin gleicht somit dem aus dem Harne nach der Methode von Johnson erzielten Salze.

III. Synthetisches Kreatinin.

(Toppelius).

Aus Sarkosin und Cyanamid stellte ich behufs Gewinnung von synthetischem Kreatinin nach den Angaben von Volhard[1]) bez. von Strecker zunächst Kreatin dar. Volhard selbst bezeichnet die von ihm angewendete Methode als wenig lohnend. Strecker[2])

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1869 p. 318.
[2]) Jahresber. über Fortschr. d. Chem. 1868 p. 686.

teilt dagegen über dieselbe mit, daſs man beim Stehenlassen einer kaltgesättigten Lösung der beiden Komponenten, unter Zusatz von etwas Ammoniak, eine wesentlich reichlichere Ausbeute an Kreatin erhält. Auch die von mir nach den Angaben des letzteren Autors erzielte Ausbeute lieſs nichts zu wünschen übrig. Eine kaltgesättigte Lösung von 10 g Sarkosin und 5 g Cyanamid, die mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt war, ergab nach dreiwöchentlichem Stehen eine Ausbeute von 13,5 g reinem Kreatin. Dieses wurde nach dem früher schon beschriebenen Verfahren ebenfalls in salzsaures Kreatinin überführt. Letzteres zeigte bei Benutzung der früher angewendeten Krystallisationsmethoden mit Wasser und Salzsäure ganz dasselbe Verhalten, wie die vorher untersuchten, aus Harn und Fleischkreatin dargestellten Chlorhydrate. Bei der Chlorbestimmung lieferte das bei 100° getrocknete Salz aus

0,2118 g Subst. 0,2029 Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_7N_3O, HCl$
23,65 Proz. Cl.	23,75 Proz. Cl.

Der Ablenkungswinkel im Refraktometer betrug bei einer zweiprozentigen Lösung 64° 45′. Dieselbe Lösung zeigte sich bei der polarimetrischen Untersuchung optisch inaktiv.

Die Wasserbestimmung des in der Kälte aus Wasser krystallisierten Salzes ergab folgendes Resultat:

0,2650 g Subst. verloren bei 100° 0,0248 g an Gew.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_7N_3O, HCl + H_2O$
9,32 Proz. H_2O.	10,74 Proz. H_2O.

Bei den salzsauren Salzen der verschiedenen Kreatinine waren somit keine Unterschiede zu konstatieren. Dasjenige nach der Methode von Johnson erzielte war allerdings wasserfrei, aber dieses ist nicht als eine besondere Eigenschaft des Harnkreatinins zu betrachten, sondern beruht nur darauf, daſs dasselbe sich zunächst aus einer stark salzsauren Lösung ausscheidet. Wurden die aus dem Kreatin erhaltenen salzsauren Kreatinine unter den gleichen Bedingungen zur Krystallisation gebracht, so resultierten dieselben ebenfalls wasserfrei. Aus rein wässriger Lösung krystallisierte dagegen das Harnkreatininchlorhydrat, ebenso wie die andern Kreatininchlorhydrate je mit einem Molekül Wasser aus.

Die freie Base.

(Toppelius.)

Zur Gewinnung von freiem Kreatinin behandelte ich die Lösungen 1 : 15 der betreffenden Chlorhydrate verschiedenen Ur sprungs in der Kälte mit frisch gefälltem Bleihydroxyd. Bei freiwilligem Verdunsten des Filtrats krystallisierte das Kreatinin teils in langen, sehr schnell verwitternden Prismen, teils in ebenfalls schnell verwitternden rektangulären Platten aus. Beim Umkrystallisieren dieser Krystalle aus soviel warmem Wasser, dafs sie sich eben lösten, gingen dielben in quadratische Platten über, welche beim Erhitzen bei 100⁰ nichts an Gewicht verloren. Dieselbe Erscheinung trat bei allen Kreatininen verschiedenen Ursprungs ein.

Stellte ich aus den Kreatinen durch Verdunstenlassen mit Schwefelsäure schwefelsaures Salz dar, und behandelte dasselbe mit Baryumhydroxyd im Ueberschufs, so entstanden beim Eindampfen der Lösung bis zur Krystallisation sehr lange verwitternde Nadeln von einer ganz andern Form als die nach der zuerst erwähnten Methode erhaltenen. Sie gingen auch nicht in derselben Weise wie die vorigen in die wasserfreie Form über. Verdunstete ich aber deren Lösung unter gelindem Erwärmen zur Trockne und liefs kaltes Wasser in das über Dampf gehaltene Gefäfs fliefsen, bis die Base sich eben löste, und liefs dann diese Lösung freiwillig verdunsten, so schieden sich wieder wasserfreie Krystalle aus. Die Wasserbestimmungen der verwitternden Formen führten zu keinem genauen Resultat, was durch den Umstand bedingt wurde, dafs dieselben sehr schnell das Wasser abgaben. Ich habe nur Harnkreatinin und synthetisches Kreatinin analysiert und bin dabei zu folgenden Zahlen gelangt.

Bei 100⁰ verloren

0,2180 Harnkreatinin 0,0406 g H_2O.

0,2138 synthetisches Kreatinin 0,0490 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für:
Harnkreatinin 18,17 Proz. H_2O.	$C_4H_7N_3O + 2H_2O$
Synthet. Kreatinin 22,91 Proz. H_2O.	24,16 Proz. H_2O.

Johnson giebt auch für das aus dem Harne und das aus dem Fleischkreatin gewonnene Kreatinin 2. Moleküle Krystallwasser

an. Ueber das Hervorbringen der verschiedenen Formen des Harnkreatinins teilt Johnson folgendes mit: „Wird das aus dem Filtrate des Schwefelquecksilbers in der Kälte erzielte Chlorhydrat in 15 Teilen kalten Wassers gelöst und mit Bleihydroxyd behandelt, so entstehen beim Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure nadelförmige, zwei Moleküle Wasser enthaltende Krystalle. Dieses Kreatinin nennt der Verfasser *„efflorescent Kreatinin"* und faſst dasselbe als das naturelle Harnkreatinin auf.

Wird dieses *„efflorescent Kreatinin"* in Wasser von 60° gelöst und bei dieser Temperatur bis zum Krystallisationspunkte verdunstet, so entstehen wasserfreie, rechtwinklige Tafeln *„tabular Kreatinin β"*, dessen Lösung beim Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure wieder *„efflorescent Kreatinin"* liefert.

Behandelt man das aus dem Waschwasser des Hg S, unter Benutzung von Wärme, erhaltene Kreatininhydrochlorid auf gleiche Weise mit Bleihydroxyd und läſst das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten, so entstehen anstatt der Krystalle des *„efflorescent Kreatinins"* quadratische oder rektanguläre, wasserfreie Krystalle, welche in ihrer Form dem Kreatinin β ähnlich, jedoch mehr durchscheinend sind, und sich von demselben dadurch unter scheiden, daſs ihre Lösung beim freiwilligen Verdunsten, statt *„efflorescent Kreatinin"* wieder wasserfreie Krystalle liefert. Dieses Kreatinin wird *„tabular Kreatinin α"* genannt.

Alle diese Formen lassen sich jedoch unter vom Verfasser angegebenen Temperaturbedingungen in einander überführen. Ebenso soll es auch mit dem Kreatinin aus Harnkreatinin sein, von welchem der Verfasser sogar 4 Modifikationen unterscheidet. Zwischen diesen verschiedenen Formen des Harnkreatinins sind auch von Johnson keine wesentlichen Unterschiede beobachtet worden. Die kleinen Differenzen, welche in der Art der Abscheidung obwalten, dürften auf die verschiedenartigen Versuchsbedingungen, bezüglich auf den verschiedenen Krystallwassergehalt, der unter jenen Bedingungen abgeschiedenen Kreatinine zurückzuführen sein. Dagegen berichtet Verfasser, daſs das Harnkreatinin von den Kreatininen andern Ursprungs, und zwar im freien Zustande, noch in mancher andern Beziehung ein abweichendes Verhalten zeigt.

Reduktionsvermögen gegen Kupferoxyd.
(Pommerehne).

Johnson prüfte zunächst das Reduktionsvermögen gegen Pavy's ammoniakalische Kupferlösung und fand, dafs vom Harnkreatinin 4 Moleküle, vom Kreatinin aus Harnkreatin 5 Moleküle, und von den aus dem Fleischkreatin erhaltenen Kreatinin 6 Moleküle dem Reduktionsvermögen von 2 Molekülen Glykose entsprechen. Es würde somit das von Johnson als *„tabular Kreatinin α"* bezeichnete Kreatinin stärker reduzieren, als die übrigen. Ich wiederholte diese Versuche, nur wendete ich anstatt der Pavy'schen ammoniakalischen Kupferlösung die weit beständigere Fehling'sche Lösung an, wie sie gewöhnlich zur Bestimmung des Traubenzuckers benutzt wird, und verfuhr dabei in folgender Weise: „Zu je 30 ccm der beiden frisch gemischten Lösungen, der Kupfersulfat und Seignettesalzlösung, wurden 10 ccm einer 0,5 proz. Kreatininlösung = 0,05 g Kreatinin zugefügt, die Mischung möglichst schnell zum Kochen erhitzt und genau 5 Minuten darin erhalten. Das abgeschiedene Cu_2O wurde sofort durch ein Asbestfilter abfiltriert und im Wasserstoffstrome bis zum konstanten Gewicht geglüht. Es ergaben bei dieser Behandlungsweise:

1. 0,05 g tab. Kreatinin α 0,0774 g Cu,
2. 0,05 g „ „ 0,0778 g Cu,
3. 0,05 g synthet. Kreatinin 0,0760 g Cu,
4. 0,05 g aus Fleischkreatin erhaltenes Kreatinin 0,0784 g Cu.

Diese Daten zeigen nur so geringe Abweichungen, dafs das Reduktionsvermögen dieser Kreatinine als gleich anzusehen ist. Es ist jedoch notwendig, stets unter gleichen Bedingungen diese Bestimmung auszuführen, da bei verschieden langem Kochen auch das Reduktionsvermögen sich ändert. So ergaben bei 2 Minuten langem Kochen:

1. 0,05 g tab. Kreatinin α 0,0438 g Cu.
2. 0,05 „ „ „ α 0,0472 „ „

Bei 3 Minuten langem Kochen:

3. 0,05 g tab. Kreatinin α 0,0636 g Cu.

Löslichkeit in Wasser.

Was die Löslichkeit der verschiedenen Kreatinine in Wasser betrifft, so weichen die bezüglichen Daten nur sehr wenig von einander ab. Die Löslichkeit in Wasser beträgt

a) nach Johnson:

Efflorescent Harnkreatinin (K.) 1 T. in 10,6 T. bei 14°.

Wasserfreies Harnkreatinin (K.) 1 T. in 10,78 T. bei 17°.

Wasserfreies umgew. Kreatinin (U.K.) 1 T. in 10,68 T. bei 15°.

b) nach Liebig:

Kreatinin aus Fleischkreatin F.K. 1 T. in 11,5 bei 16°.

Löslichkeit in Alkohol absolutus.
(Pommerehne.)

Anders dagegen verhält es sich mit der Löslichkeit in absolutem Alkohol. In dieser Beziehung sind die verschiedensten Verhältnisse beobachtet worden. Die Löslichkeit beträgt

a) nach Johnson:

Wasserfreies Harnkreatinin (K.) 1 T. in 362 T. bei 17°.

Wasserfreies umgew. Harnkreatinin (U.K.) 1 T. in 324 T. bei 18,5°.

b) nach Liebig:

Kreatinin aus Fleischkreatin (F.K.) 1 T. in 102 T. bei 16°.

Stutzer[1]) giebt für ein von Merck bezogenes Kreatinin ein Lösungsverhältnis von 1 T. in 4545 T. Alkohol (95 Proz.) bei 17° an. Da nun die Angaben gerade in dieser Beziehung sehr differieren, so versuchte auch ich die Löslichkeit der verschiedenen, von mir dargestellten Kreatinine zu bestimmen.

I. Tabular Kreatinin α (K.).

Ich erhitzte zu diesem Zwecke etwa 0,2 g zerriebenen und bei 100° getrockneten Harnkreatinins (K.) mit 50 ccm Alkohol absolutus (99,5 Proz.) in einem Kolben am Rückflufskühler einige Stunden lang, liefs die erkaltete Lösung gut verschlossen unter öfterem Reiben der Wände mit einem Glasstabe stehen und filtrierte von dieser Lösung 19,2600 g bei 17° ab. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Trocknen des Rückstandes bei 100° verblieben 0,0340 g Kreatinin, welches einer Löslichkeit von 1 g Kreatinin in 566 g Alkoho entspricht.

Da ich dieses Lösungsverhältnis auffällig gering fand und glaubte, dafs bei längerem Kochen mit Alkohol wieder ein Teil des

1) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 31 p. 503.

Kreatinins in Kreatin verwandelt werden könnte, so erhitzte ich eine neue Probe nur ganz gelinde etwa auf 40—50°, liefs diese Lösung etwa 2 Tage unter öfterem Reiben der Gefäfswände stehen und filtrierte bei 17°.

22,2370 g dieser Lösung hinterliefsen 0,0352 g Kreatinin, entsprechend einem Lösungsverhältnis von 1 : 631.

Eine dritte Probe erwärmte ich garnicht, sondern liefs dieselbe fein zerrieben 3 Tage lang unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Alkohol stehen und filtrierte dann bei 17°.

19,9420 g dieser Lösung hinterliefsen 0,0326 g Kreatinin = 1 : 611.

Eine vierte Probe in gleicher Weise behandelt, hinterliefs aus 20,4872 g Lösung 0,0308 g Kreatinin = 1 : 665.

Eine fünfte Probe ergab aus 15,4790 g Lösung 0,0236 g Kreatinin = 1 : 655.

Eine Zusammenstellung obiger Resultate ergiebt ein mittleres Lösungsverhältnis von 1 : 625.

II. Synthetisches Kreatinin.

Eine Löslichkeitsbestimmung von dem synthetischen Kreatinin durch Schütteln desselben mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und dreitägigem Stehenlassen ergab folgendes:

16,0308 g dieser Lösung hinterliefsen 0,0254 g Kreatinin = 1 : 631.

Toppelius hatte von dem synthetischen Kreatinin ebenfalls eine Löslichkeitsbestimmung ausgeführt und war dabei in folgender Weise verfahren:

0,2 g wasserfreies Kreatinin wurden unter Erwärmung auf dem Wasserbade mit soviel Alkohol (0,795 sp. Gew.) behandelt, dafs dasselbe sich eben löste. Da bei längerem Stehen in der Kälte keine Abscheidung erfolgte, so destillierte er $^1/_4$ Vol. Alkohol ab. Die gut verschlossene Flasche wurde hierauf 2 Tage häufig umgeschüttelt und die Glaswände zuweilen mit einem Glasstabe gerieben. Von der bei 14° filtrierten Flüssigkeit liefs er 50 ccm verdunsten. Das Gewicht des bei 100° getrockneten Rückstandes betrug 0,064 g entsprechend einem Lösungsvermögen von 1 : 623,4 Alkohol absolutus bei 14°.

III. Kreatinin aus Fleischkreatin.

Eine mit Alkohol absolutus in der Kälte geschüttelte Probe dieses Kreatinins ergab aus 16,6632 g bei 17° filtrierten Lösung 0,0266 g Kreatinin = 1 : 626. Diese für die verschiedenen Kreatinine gefundenen Lösungszahlen schwanken nur in geringen Grenzen, und es dürften wohl diese kleine Abweichungen kaum in Betracht kommen, um daraus auf eine Verschiedenheit obiger Kreatinine schließen zu können. Die große Differenz indessen zwischen den von Johnson und mir gefundenen Daten vermag ich mir nur dadurch zu erklären, daß vielleicht dem von Johnson untersuchten Kreatinine noch kleine Mengen von salzsaurem Kreatinin beigemengt gewesen sind, welche die Löslichkeit erhöht haben.

Golddoppelsalze.

(Toppelius.)

Die Goldsalze jener drei Kreatinine stellte ich in der Weise dar, daß ich die ganze konzentrierte mit HCl angesäuerte, wässerige Lösung der Chlorhydrate mit einer hinreichenden Menge Goldchlorid versetzte. Unter diesen Bedingungen schieden sich die Goldsalze alsbald in großen, gelben, schön ausgebildeten, wasserfreien Blättern aus. Sie ließen ohne Zersetzung sich nicht umkrystallisieren. Weder in der Art der Abscheidung, noch in den Löslichkeitsverhältnissen, noch in den Schmelzpunkten waren bei den 3 Goldsalzen irgendwelche Verschiedenheiten zu konstatieren.

Die Goldbestimmungen lieferten folgende Resultate beim Glühen:

1. 0,2076 g Harnk.-Goldchlorid hinterließen 0,0901 g Au.
2. 0,2133 „ Fleischkreatinin „ 0,0924 „ „
3. 0,2861 „ synthet. Kreatinin „ 0,1246 „ „

Gefunden bei:	Berechnet für:
1. K. = 43,40 Proz. Au.	$C_4H_7N_3O$, HCl Au Cl_3
2. F. K. = 43,31 „ „	43,44 Proz. Au.
3. S. K. = 43,55 Proz. Au.	

Den Schmelzpunkt scharf zu bestimmen war, nicht möglich. Derselbe wechselte sehr nach der Weite des Capillarrohrs und der Menge der angewendeten Substanz. Doch gelang es bei einer gleichzeitigen Bestimmung an demselben Thermometer ein annähernd übereinstimmendes Resultat zu erhalten und einen Schmelzpunkt der verschiedenen Salze bei etwa 162° zu konstatieren. Auch bei den

Golddoppelsalzen, welche aus den äufserlich verschiedenen Formen des freien Kreatinins ohne jede Erwärmung dargestellt wurden, war in dieser Beziehung keine Verschiedenheit zu konstatieren.

Nach Johnson soll bei Behandlung mit Aether das aus dem Harnkreatinin dargestellte Goldsalz unzersetzt bleiben, während dasjenige aus dem Harnkreatin (U. K.) erhaltene sich derart zersetzen soll, dafs salzsaures Kreatinin ausfällt und Goldchlorid in Lösung geht. Bei meiner, unter Einhaltung gleichartiger Versuchsbedingungen ausgeführten Untersuchung verhielten sich die erwähnten Goldsalze gegen Aether ganz gleich.

Bei Behandlung mit viel Aether lösten sich die verschiedenen Goldsalze gröfstenteils auf. Es hinterblieb nur eine geringe Menge einer gelblich weifsen Masse, welche die Kreatininreaktion zeigte. Bei freiwilligem Verdunsten des abfiltrierten Aethers krystallisierte ein Goldsalz aus, welches, nach dem Schmelzpunkte zu urteilen, sich als Kreatiningoldchlorid erwies. Wurden nach den Angaben von Johnson die Goldsalze in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung dann mit Aether versetzt, so schieden sich bei sämtlichen Goldsalzen erst nach längerem Stehen kleine, anscheinend aus Kreatinin bestehende Krystalle an den Wänden des Gefäfses aus.

Platindoppelsalze.

(Toppelius.)

Die Platinsalze dieser Kreatinine wurden in gleicher Weise wie die Goldsalze dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser resultierten dieselben sämmtlich als morgenrote, zwei Moleküle Wasser enthaltende Krystalle. Die Wasser- und Platinbestimmungen lieferten folgende Daten:

Bei 100° getrocknet verloren

1. 0,3080 g Harnkr.-Platinchlorids 0,0164 g und hinterliefsen beim Glühen 0,0898 g Pt.

2. 0,2727 g Fleischk.-Platinchlorid 0,0146 g und hinterliefsen beim Glühen 0,0788 g Pt.

3. 0,3082 g Synthet. K.-Platinchlorid 0,0170 g und hinterliefsen 0,0894 g Pt.

Gefunden bei:

1. K. 5,32 Proz. H_2O, 29,16 Proz. Pt.
2. F. K. 5,35 Proz. H_2O, 28,90 Proz. Pt.
3. S. K. 5,52 Proz. H_2O, 29,01 Proz. Pt.

Berechnet für:
$(C_4H_7N_3O, HCl)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2O$
5,36 Proz. H_2O, 28,97 Proz. Pt.

Dieses Salz zeigt grofse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, und dürften dadurch auch die Differenzen zu erklären sein, welche Johnson bei seinen Lösungsbestimmungen beobachtete. Zur Bestimmung der Löslichkeit löste ich unter gelindem Erwärmen im Reagensglase 0,4 g von jedem Platinsalze in 10 ccm Wasser auf. Beim Einstellen der drei Lösungen in Wasser von 13° und häufigem Reiben der Glaswände mit einem Glasstabe schied sich das im Ueberschufs gelöste Salz allmählich ab.

Diese Behandlung wurde zur Erzielung wirklich gesättigter Lösungen 4 Tage lang fortgesetzt, hierauf 5 ccm abfiltriert und in dem Verdunstungsrückstande das Platin bestimmt. Diese Platinbestimmungen lieferten folgende Resultate:

1. Harnkreatinin — Doppelsalz 0,0378 g Pt. = 0,1304 g.
2. Fleischkreatinin — Doppelsalz 0,0398 g Pt. = 0,1372 g.
3. Synthet. Kreatinin — Doppelsalz 0,0397 g Pt. = 0,1370 g.

$(C_4H_7N_3O\ HCl)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2O.$

Es ergiebt sich daraus ein mittleres Lösungsverhältnis von 1 Teil Salz in 36 Teilen Wasser.

Johnson hat hierbei ganz andere Zahlen gefunden. Bei dem Platinsalze des wasserfreien Kreatinins aus dem Harne (K.) giebt er ein Lösungsverhältnis von 1 : 14 an und bei derselben Form des aus dem Harnkreatin (U.K.) gewonnenen Salzes ein Löslichkeitsverhältnis von 1 : 24,4, beide bei 15°. Die von mir erzielten Daten haben keine Ansprüche darauf, absolut richtige Löslichkeitszahlen zu repräsentieren, da unter obigen Bedingungen allmählich eine geringe Zersetzung des Kreatininplatinchlorids eintrat. Da die betreffenden Platindoppelsalze jedoch einer ganz gleichmäfsigen Behandlung ausgesetzt waren, so dürften dieselben immerhin einen vergleichenden Wert besitzen. Später führte ich nochmals nach derselben Methode eine Lösungsbestimmung aus, bei der ein Platinsalz, welches aus dem nach Johnson's Methode in der Kälte erzielten Chlorhydrate des Kreatinins dargestellt war, mit synthetischem Kreatininplatinchlorid verglichen wurde. Die Abfiltrierung geschah bei 15°. Die Glührückstände aus je 5 ccm Lösung waren folgende:

1. Harnk.-Platinchlorid 0,0430 g Pt.=0,1485 } Platinsalz.
2. Synthet. K.-Platinchlorid 0,0454 g Pt.=0,1567 }

Hiernach würde das Lösungsverhältnis für

Harnkreatininplatinchlorid 1 : 33,7,

Synthetisches Kreatininplatinchlorid 1 : 30,6

sein.

Die Schmelzpunkte sind bei den Platinsalzen ebenso wie bei den Goldsalzen keine ganz konstanten. Bei etwas schneller Erhitzung konnte ich jedoch bei allen 3 Platinsalzen einen Schmelzpunkt von etwa 210° beobachten.

Kreatinin aus Harnkreatin.
(Pommerehne.)

Obgleich nun bereits im Vorigen konstatiert worden war, dafs das aus dem Harne dargestellte Kreatinin keinerlei Verschiedenheiten von den künstlichen Kreatininen, und zwar weder im Verhalten der freien Base, noch auch in deren Salzen zeigt, so schien es doch der Vollständigkeit wegen von Interesse zu sein, auch noch die vergleichenden Versuche mit dem aus dem Harnkreatin zurückverwandelten Kreatinin anzustellen.

Zu diesem Zwecke kochte ich nach den Angaben von Johnson die Lösung des Kreatinins in einer Verdünnung von 1 : 1000 längere Zeit (einige Tage), und liess dann nach dem Eindampfen auf ein kleines Volum das entstandene Kreatin auskrystallisieren. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nur so lange gesammelt, als dieselben keine Kreatinineeaktion mehr gaben und keine alkalische Reaktion mehr zeigten. Die Mutterlaugen wurden nach dem Verdünnen mit Wasser abermals gekocht, um das noch darin vorhandene Kreatinin ebenfalls in Kreatin zu überführen. Das so erhaltene Kreatin wurde dann durch Eindampfen mit HCl wieder in Kreatinin überführt.

Salzsaures Kreatinin U.K.
(Pommerehne.)

Beim Lösen des mit HCl bis zur Trockne eingedampften Salzes in der dreifachen Menge kalten Wassers und Verdunstenlassen dieser Lösung über Schwefelsäure, resultierten prismatische Krystalle, welche beim Liegen an der Luft schnell undurchsichtig wurden und ein Molekül Wasser enthielten.

Bei 100° verloren

0,3194 g Substanz 0,0346 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für:
	$C_4H_7N_3O, HCl + H_2O$
10,83 Proz. H_2O.	10,74 Proz. H_2O.

Krystallisierte dagegen dasselbe Salz aus stark salzsäurehaltiger Lösung, so resultierten an der Luft beständige, wasserfreie Krystalle. Es ist demnach das Auftreten von Krystallwasser bei dem aus dem Harnkreatin, ebenso wie bei dem aus dem Fleischkreatin erhaltenen Kreatininhydrochlorid nicht, wie Johnson angiebt, als ein Charakteristikum der künstlichen Kreatinine, bezüglich als ein Unterscheidungsmerkmal von dem naturellen Harnkreatinin, anzusehen, da dasselbe nicht durch irgendwelche Verschiedenheit der Kreatinine an sich, sondern wie schon früher erwähnt, nur durch die Beschaffenheit der Lösungen, aus welchen diese Salze auskrystallisieren, bedingt wird.

Platinsalz des umgewandelten Kreatinins. (U.K.)

(Toppelius.)

Zur Darstellung desselben wurde die konz. wässerige, mit HCl angesäuerte Lösung des Hydrochlorids mit Platinchlorid versetzt. Beim Verdunsten über Schwefelsäure schieden sich daraus Krystalle ab, welche im Aussehen dem aus dem Harnkreatinin direkt dargestellten Platinsalze glichen, und wie dieses auch 2 Mol. Wasser enthielten. Zur Bestimmung der Löslichkeit dieses Platinsalzes wendete ich unter Benutzung von dem Platinsalz des synthetischen Kreatinins als Vergleichsobjekt das früher schon beschriebene Verfahren an. Die Lösungen waren bei 15° eingestellt und die Platinbestimmungen des Verdunstungsrückstandes von je 5 ccm Lösung lieferten folgende Resultate:

Umgew. Harnkreatininplatinsalz 0,0477 g Pt. = 0,1646 Platinsalz.
Synthetisches Kreatininplatinsalz 0,0475 g Pt. = 0,1642 Platinsalz.

Hieraus ergiebt sich ein Lösungsvermögen von 1 Teil Salz in 30,4 Teilen Wasser. Es ist demnach, wenn gleiche Versuchsbedingungen innegehalten werden, die Löslichkeit des Platinsalzes des aus dem Harnkreatin dargestellten Kreatinins die gleiche, wie die der Platinsalze der übrigen Kreatinine.

Goldsalz.

(Toppelius).

Bei der Prüfung des Verhaltens des Goldsalzes gegen Aether fand eine ganz ähnliche Zersetzung statt, wie ich sie bereits bei derselben Behandlung der früher untersuchten Goldsalze vorgefunden hatte.

Freie Base.

Die freie Base wurde aus dem Hydrochlorid in der schon früher beschriebenen Weise mittels Bleihydroxyd abgeschieden. Beim Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure schieden sich wasserfreie, tafelförmige Krystalle aus, welche denen des naturellen Kreatinins durchaus glichen.

Löslichkeitsbestimmung in Alkohol absolutus 99,5 Proz.

(Pommerehne.)

Nach Johnson's Angaben sollen besonders in den Löslichkeitsverhältnissen in Alkohol absolutus Unterschiede zwischen dem Harnkreatinin und dem aus dem Harnkreatin zurückverwandelten Kreatinin obwalten. Er giebt an, dafs sich 1 Teil U. K. in 324 Teilen Alkohol absolutus bei 18,5° löst, während vom naturellen Kreatinin sich erst 1 Teil in 362 Teilen Alkohol absolutus bei 17° löst. Ich prüfte daher das Verhalten der aus dem Harnkreatin erhaltenen freien Base auch in dieser Beziehung, indem ich dieselbe nach dem Trocknen bei 100° fein zerrieb und etwa 0,1 g davon mit ca. 40 ccm Alkohol absolutus in einem gut verschlossenen Gefäfse 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln stehen liefs.

Bei 17° filtriert hinterliefsen:

1. 13,7842 g dieser Lösung 0,0224 g K = 1 : 615.
2. 19,3504 „ „ „ 0,0310 „ K = 1 : 624.

Hieraus würde sich im Mittel ein Lösungsverhältnis von 1 : 620 ergeben, während beim naturellen Kreatinin ein solches von 1 : 625 gefunden war.

Es weichen somit die für das Lösungsvermögen des U. Kreatinin gefundenen Daten kaum von den für das naturelle Kreatinin gefundenen Zahlen ab. Bei einer so geringen Löslichkeit dürften jedoch diese kleinen Differenzen kaum in Betracht kommen, um daraus auf eine Verschiedenheit dieser beiden Kreatinen schliefsen zu können.

Reduktionsvermögen gegen Kupferoxyd.

(Pommerehne.)

In Bezug auf das Reduktionsvermögen sollen nach Johnson 5 Mol. U. Kreatinin 2 Mol. Glykose entsprechen, während vom naturellen Kreatinin nur 4 Mol. 2 Mol. Glykose gleichkommen. Es würde demnach das naturelle Kreatinin stärker reduzierend wirken als das U. Kreatinin. Ich prüfte nun, um auch über diese Behauptung Johnson's entscheiden zu können, das Reduktionsvermögen des U. Kreatinins in gleicher Weise, wie früher bereits beim naturellen Kreatinin angegeben ist, und fand, dafs unter denselben Versuchsbedingungen 0,05 g U. K. 0,0786 g Cu. ergaben, während die gleiche Menge naturellen Kreatinins 0,0778 g Cu. abschied. Es ist also auch in dieser Beziehung, unter Berücksichtigung des Umstandes, dafs bereits eine geringfügige Differenz in der Kochdauer einen erheblichen Unterschied in dem Reduktionsvermögen bedingt, keine Verschiedenheit zwischen diesen beiden Kreatininen nachzuweisen und demnach kaum anzunehmen ist, dafs durch Ueberführung des naturellen Kreatinins in Kreatin und Rückverwandlung desselben in Kreatinin dasselbe irgendwelche Veränderung erleidet. Vielmehr dürfte nach den vorstehenden Beobachtungen das U. Kreatinin, ebenso wie die übrigen künstlichen Kreatinine, d. h. das aus dem Fleisch- und dem synthetischen Kreatin dargestellte Kreatinin als

identisch mit dem aus dem Harne direkt gewonnenen Kreatinin anzusehen sein.

Pikrinsaures Kreatinin.

(Pommerehne.)

Da die Platin- und Goldsalze der verschiedenen Kreatinine zwar im Wesentlichen ein durchaus gleiches Verhalten zeigten, indessen der Schmelzpunkt derselben kein ganz scharfer war, so stellte ich von den Kreatininen verschiedenen Ursprungs noch ein anderes Salz, das Pikrat, dar, welches einen scharfen Schmelzpunkt besitzt, um zu sehen, ob etwa hier irgendwelche Verschiedenheiten obwalteten. Ich löste zur Darstellung dieser Pikrate, unter gelindem Erwärmen, die freie Base der verschiedenen Kreatinine in wenig Wasser auf und versetzte diese Lösung mit Pikrinsäure in geringem Ueberschufs. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Pikrat in schönen, gelben, nadelförmigen Krystallen ab.

Die Krystalle der verschiedenen Kreatinine, sowohl des naturellen, wie auch des aus dem Fleischkreatin, dem synthetischen Kreatin und dem Harnkreatin dargestellten Kreatinins, zeigten nun sowohl in der Form, sowie in der Art der Abscheidung, der Farbe und der Löslichkeit durchaus keine Unterschiede. In Wasser waren dieselben, namentlich beim Erwärmen, verhältnismäfsig leicht löslich. Nach dem Trocknen bei 100° bestimmte ich den Schmelzpunkt derselben und fand:

beim naturellen Kreatinin	1. 212°.
	2. 211°.
beim Kreatinin aus Fleisch-Kreatin	1. 212°.
	2. 213°.
beim Kreatinin aus synth. Kreatin	1. 214°.
	2. 213°.
beim Kreatinin aus Harn-Kreatin	1. 213°.
	2. 213°.

Es ist also auch der Schmelzpunkt des Pikrats der verschiedenen Kreatinine der gleiche und dürfte daher dieses Verhalten als ein weiterer Beweis für die Identität der Kreatinine verschiedenen Ursprungs anzusehen sein.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Zur Kenntnis der Metaplumbate.

M. Hoehnel.

(Eingegangen am 8. 5. 1896.)

Von den Salzen der Metableisäure ist das von Fremy entdeckte Kaliumsalz $PbO_3K_2 + 3H_2O$, schon längere Zeit bekannt, im übrigen war die Kenntnis der Salze dieser Säure bis vor kurzem sehr lückenhaft. Vor einiger Zeit berichtete ich in dieser Zeitschrift[1])

---

[1]) Diese Zeitschrift 1894, 222 Bd. 3. H.

über eine einfache Reindarstellung des nicht sehr beständigen Natriummetaplumbates $PbO_3 Na_2 + 4H_2O$ aus Bleioxyd mittels Natriumsuperoxyd. Ich zeigte ferner, dafs dieses neutrale Salz durch Behandeln mit Wasser in saures Natriummetaplumbat $PbO_3 HNa + 3H_2O$ überginge. Später gelang es mir in Gemeinschaft mit Dr. Grützner,[*]) das Calciummetaplumbat $PbO_3 Ca + 4H_2O$ durch Einwirkung von Natronlauge oder schneller Natriumsuperoxyd auf Calciumorthoplumbat darzustellen. Das bisher unbekannte Calciumsalz unterschied sich von dem genannten Kalium- und Natriumsalz sehr vorteilhaft durch seine Beständigkeit. Werden letztgenannte Salze schon durch andauerndes Behandeln mit Wasser in ihre Komponenten, Bleisuperoxyd und Alkali, zerlegt, so erleidet das Calciumsalz selbst durch heifses Wasser keine Veränderung. Durch Wechselwirkung von Calciummetaplumbat mit Silbernitratlösung, konnten wir das schwarze Silbermetaplumbat $PbO_3 Ag_2$ erhalten. Von dem Calciummetaplumbat ausgehend, gelang es mir noch einige weitere Plumbate der Schwermetalle darzustellen und zwar durch Wechselwirkung des Kalksalzes mit den neutralen Acetaten.

Zinkmetaplumbat $PbO_3 Zn + 2 H_2O$.

Fein geschlemmtes Calciummetaplumbat wurde mit einer Zinkacetatlösung, dargestellt durch Sättigen von Zinkkarbonat mit Essigsäure, in schwachem Ueberschufs mehrere Stunden digeriert. Das Reaktionsprodukt wurde ausgewaschen, das Waschwasser enthielt nur Spuren von Blei hingegen grofse Mengen von Calcium. Die Reaction mufste sich daher nach folgender Formel vollzogen haben.

$$(C_2 H_3 O_2)_2 Zn + PbO_3 Ca = PbO_3 Zn + (C_2 H_3 O_2)_2 Ca.$$

Um es von Zinkhydroxyd, entstanden durch Zersetzung des Zinkacetats beim langen Digerieren, zu befreien, wurde das mit Wasser von Zinkacetat befreite Präparat mit verdünnter Natronlauge digeriert und nochmals ausgewaschen. Das Waschwasser enthielt kein Blei, wohl aber etwas Zink. Der rotbraune Niederschlag wurde abgesaugt und zwischen Fliefspapier über Chlorcalcium getrocknet. Das getrocknete Zinkmetaplumbat war ein schön rotbraunes krystallinisches Pulver. Das mikroskopische Bild war ein durchaus einheitliches, es waren kleine rotbraune, kochsalzähnliche Würfel zu erkennen, wie ja auch das Silbermetaplumbat im regulären System krystallisiert. Es gab sämtliche Reaktionen der Plumbate, mit Salzsäure Chlor, mit konzentrierter Schwefelsäure Sauerstoffentwickelung. Verdünnte Säuren z. B. Salpetersäure, Essigsäure schieden aus der Verbindung alles Blei als Bleisuperoxyd ab, im Filtrate war Blei nur in Spuren, dagegen grofse Mengen von Zink nachweisbar. Dafs wirklich alles Zink in die chemische Verbindung eingetreten war, ging ferner daraus hervor, dafs beim Digerieren mit Natronlauge im Filtrate kein Zink nachweisbar war. Wasser schien selbst in der Hitze ohne Einwirkung zu sein. Zur quantitativen Analyse bestimmte ich das Blei, indem ich die Ver-

---

[*]) Diese Zeitschrift 233 Bd. 7. Heft, 1895.

bindung mit Salpetersäure übergofs, unter Zusatz von Oxalsäure so lange erwärmte, bis alles Superoxyd reduziert war, fügte Schwefelsäure hinzu, verjagte durch Erwärmen die Salpetersäure und verfuhr zur weiteren Bestimmung als Bleisulfat in der üblichen Weise. Im Filtrate vom Bleisulfat wurde das Zink mit Natriumkarbonat ausgefällt, aufgekocht, filtriert, ausgewaschen und nach dem Glühen als Zinkoxyd gewogen. Das Wasser wurde bestimmt durch Erhitzen in einem trockenen Luftstrome, das entweichende Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohre aufgefangen und letzteres gewogen.

	Gefunden I	Gefunden II		Berechnet für die Formel $PbO_3Zn + 2H_2O$	
PbO_2	67.52	67.63 Proz.	PbO_2	67.13 Proz.
ZnO	22.93	23.01 „	ZnO	23.76 „
H_2O	9.65	9.62 „	H_2O	10.11 „
				100.00 Proz.

Aus den gefundenen Werthen geht hervor, dafs in der erhaltenen Verbindung das Zinkmetaplumbat PbO_3Zn vorliegt, welche mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Kupfermetaplumbat PbO_3Cu.

Das metableisaure Kupfer wurde dergestalt durch Digerieren von Calciummetaplumbat mit einer überschüssigen Kupferacetatlösung. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser enthielt viel Calcium, Blei aber nur in Spuren. Zum Schlufs behandelte ich das entstandene Kupfermetaplumbat mit verdünntem Ammoniak bei mäfsiger Wärme und wusch aus. Tiefschwarzes amorphes Pulver, welches die schon oben genannten Reaktionen der Plumbate gab. Mit Essigsäure digeriert, schied sich alles Blei als Bleisuperoxyd ab, im Filtrate war Kupfer leicht nachzuweisen. Durch Digestion mit verdünntem Ammoniak wurde der Verbindung kein Kupfer entzogen. Es mufs daher das Kupfer an Bleisäure gebunden sein, und konnte nicht etwa ein Gemisch von Bleisuperoxyd mit Kupferoxyd oder Kupferhydroxyd vorliegen.

Manganmetaplumbat. Dasselbe wurde wie das Zink und Kupfersalz durch Wechselwirkung von Calciummetaplumbat und Manganacetatlösung dargestellt. Es bildet ein grauschwarzes krystallinisches Pulver. Unter dem Mikroskop erschien es in olivfarbenen durchscheinenden sechsseitigen Tafeln. Auch hier wurden Reaktionen wie oben auf Bleisäure und Mangan angestellt.

Bleimetaplumbat PbO_3Pb.

Als ich Calciummetaplumbat mit einer neutralen Bleiacetatlösung digerierte, mufste entweder die Reaktion ausbleiben, oder es mufste nach obigen Analogien metableisaures Bleioxyd entstehen, und thatsächlich war Letzteres der Fall. Ich erhielt bei dieser Wechselwirkung eine amorphe Bleiverbindung von der Farbe des Eisenhydroxyds, während im Filtrate neben überschüssigem Blei Calcium in beträchtlicher Menge nachweisbar war. Die Verbindung wurde ausgewaschen und zwischen Fliefspapier über Chlorcalcium getrocknet.

Als ich sie mit Essigsäure digerierte, schied sich ein Teil des Bleies als Bleisuperoxyd ab, ein anderer Teil war im Filtrate als Bleioxydsalz nachweisbar, demgemäfs mufs auch die Verbindung konstituiert sein. Um das Verhältnis zu bestimmen, in welchem Bleisuperoxyd zum Bleioxyd stand, wurde quantitativ die abgewogene Menge in Wasser verteilt, mit Essigsäure stark angesäuert, erhitzt und nach der Zersetzung sofort das abgeschiedene Bleisuperoxyd abfiltriert, ausgewaschen und bei 110° getrocknet; im Filtrate wurde das übrige Blei in üblicher Weise als Bleisulfat bestimmt. Die Analyse ergab:

	Gefunden I	Gefunden II		Berechnet für die Formel PbO_3Pb
PbO_2	52,55	52,48	Proz.	PbO_2 51,73
PbO	47,33	47,43	„	PbO 48,27

Es kann nach den gefundenen Werten kein Zweifel sein, dafs auf 1 Mol. Bleisäureanhydrid 1 Mol. Bleioxyd gebunden ist, es liegt demnach metableisaures Bleioxyd vor. Dieselbe Formel und chemische Eigenschaften gegen Reagentien wie die hier erhaltene Verbindung besitzt das von Winkelblech[1]) entdeckte Bleisesquioxyd, sie besitzt auch dieselbe Farbe wie das Bleisesquioxyd, welches Jacquelain[2]) durch Eingiefsen einer Lösung aus Mennige und Eisessig in Ammoniak darstellte. Die Verbindung ist demnach mit dem Bleisesquioxyd identisch. Es wird aus obigen Versuchen wiederum bestätigt, dafs das Bleisesquioxyd metableisaures Bleioxyd ist, denn in anderer Weise als nach folgender Formel läfst sich die Wechselwirkung von Calciummetaplumbat und Bleiacetat nicht erklären:

$$(C_2H_3O_2)_2Pb + PbO_3Ca = (C_2H_3O_2)_2Ca + PbO_3Pb.$$

Ein direkter experimenteller Beweis, dafs die Mennige Bleiorthoplumbat sei, fehlt bekanntlich noch immer.

Dafs in Wasser lösliche Salze der Schwermetalle sich wie das Kupfer, Zink, Mangan und Bleisalz gegen Calciumplumbat verhalten, glaube ich mit Sicherheit annehmen zu dürfen, dagegen gelang es mir nicht, die analoge Reaktion bei den Baryum-, Magnesium- und Strontiumsalzen herbeizuführen.

Es geht auch aus obiger Untersuchung hervor, dafs nur das Natrium- und Kaliumsalz der Metableisäure so leicht zersetzbar sind, während das Calcium, Kupfer, Zink, Mangan und Bleisalz beständige Verbindungen darstellen. Ich will noch bemerken, dafs auch andere lösliche Salze des Zinks und Kupfers gegen Calciummetablumbat sich analog verhalten, wie die Acetate.

1) Annalen 21, 21.
2) Annalen 91, 235.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

mitgeteilt von A. Tschirch.

19. Ueber das Palmendrachenblut.

Von Karl Dieterich.

(Eingegangen den 15. II. 1896.)

Einleitung.

Von der grofsen Anzahl Drachenblutsorten, welche sich vor Jahren im Handel befanden, kann heute nur noch das Palmendrachenblut aus Sumatra und Java in Betracht kommen. Es ist die einzige Sorte, welche augenblicklich gehandelt und verwendet wird. Dasselbe wurde, ebenso wie die anderen Handelsmarken botanisch und speziell chemisch untersucht. Eine ausführliche Arbeit über alle Drachenblutsorten, auch mit Angabe der Litteratur, erschien im Jahre 1887 von Hugo Lojander und beschränke ich mich daher an dieser Stelle darauf die für die Untersuchung des sumatranischen Drachenblutes in Frage kommenden Untersuchungsresultate kurz anzuführen.

Melandri (Brandes Archiv 1828 Bd. XXV. S. 193, Nuovi saggi della Ces. Ac. d. Scienz. d. Padova) macht auf Grund eigner Arbeiten die ältesten Angaben über Drachenblut. Er löste das Drachenblut mit Schwefelsäure einerseits und Salzsäure andererseits und gofs die Solution in Wasser ein. Er hielt das ausfallende Produkt für eine Verbindung der betreffenden Säure mit dem Drachenblut, also für einen Ester und sprach schliefslich diese Verbindung für ein Alkaloid an: „Draconin, Dracenin oder Dracin".

Herberger (Buchner's Repert. Bd. XXXVII S. 117 u. Bd. XL S. 138) fand im Körnerdrachenblut:

90,7	Proz.	amorphes, saures Harz
3,0	„	Benzoesäure
3,7	„	Calciumphosphat
2,0	„	fette Substanz
1,6	„	Calciumoxalat.

Das sauer reagierende, amorphe Harz benannte er Draconid. Die alkoholische Lösung wird nach H. durch verschiedene Metallsalze rot und violett gefällt. Auch H. hielt die aus der Lösung des Harzes in Schwefel- oder Salzsäure mit Wasser ausfallende Verbindung für einen Ester der betreffenden zum Lösen verwendeten Säure.

Johnston (Philos. Transakt. 1839 p. 134 und Journal der prakt. Chemie Bd. XXVI S. 145) stellt für das durch Lösung in Aether gereinigte Drachenblut die Formel $C_{20} H_{20} O_4$ auf.

Dobbie und Henderson untersuchten zahlreiche Sorten, auch solche, die von Euphorbiaceen herstammten und fanden Benzoesäure und Zimmtsäure. Für das gereinigte rote Harz stellten sie die Formel $C_{18} H_{18} O_4$ auf.

Glénard und Boudault (Archiv d. Pharm. 1844, 89, 324) untersuchten die Produkte der trockenen Destillation von Sanguis Draconis und erhielten ein leichteres und ein schwereres Oel, letzteres sauer reagierend. Sie benannten das leichtere Oel (sp. Gew. 0,877, Sdp. 125—127°) Dracyl und stellten Chlordracyl $C_{16} H_6 Cl_4$ dar. Das Dracyl selbst hatte nach Gl. und B. die Formel $C_{16} H_{10}$. Mit Salpetersäure erhielten sie ein nach Bittermandelöl riechendes Produkt, welches an Wasser Dracylsäure abgab, resp. deren Nitroverbindung $C_{16} H_{12} O_4 N_2 O_4$.

Ebendieselben (Archiv d. Pharm. 1845, 43, 347) destillierten das Dracyl mit Wasserdämpfen über Kali und erhielten so reines Dracyl, der Rückstand wurde Draconyl genannt. Ersteres $C_{14} H_{18}$, letzteres $C_{14} H_{14}$. Das Nitrodracyl roch nach Bittermandelöl, das Nitrodraconyl bildete eine weisse, käsige Masse.

Blumenau (Archiv d. Pharm. 1865, 123, 285 und 1849, 57, 324) fand bei der Oxydation des Drachenblutes mit konzentrierter Salpetersäure Oxalsäure, mit verdünnter Salpetersäure ein Produkt, das er Benzoesalpetersäure nannte.

Willbrand und Beilstein (Archiv d. Pharm. 1865, 123, 285) haben die von Glénard und Boudault gefundene Dracylsäure, resp. deren Nitroverbindung einer näheren Untersuchung unterworfen und konstatiert, dafs dieselbe eine der Paranitrobenzoesäure isomere Verbindung sei und direkt aus Toluol und Salpetersäure entstehe. Den Rückschlufs, dafs diese Paranitrobenzoesäure das Vorhandensein von Toluol in den Produkten der trockenen Destillation beweist, zogen diese Forscher nicht.

Blyth und Hoffmann wiesen 1844 nach, dafs Dracyl und Draconyl, wie es Glénard und Boudault beschrieben hatten, identisch sei mit Metastyrol und Toluol, bestätigten somit die Arbeit von Willbrand und Beilstein, welche die Nitrodracylsäure für identisch mit Nitrobenzoesäure hielten.

Hlasiwetz und Barth (Archiv d. Pharm. 1866, 127, 169) fanden bei der trockenen Destillation des Stangendrachenblutes Metastyrol $C_{16} H_8$, Toluol und Benzoesäure, ein weiterer Beweis, dafs Dracyl, Draconyl und Dracylsäure nur unreines Metastyrol, Toluol und Benzoesäure waren.

Die Kalischmelze lieferte Paraoxybenzoesäure, Protocatechusäure, Benzoesäure, Phloroglucin. Gleichzeitig mit der Identifizierung des

Dracyls, Draconyls und der Dracylsäure mit Metastyrol, Toluol und Benzoesäure sprach Flückiger die Vermutung aus, daſs die bei der trockenen Destillation von Glénard und Boudault erhaltenen sauren Anteile — von ihnen als schwereres Oel bezeichnet — Phenole und zwar Phenol und Pyrogallol seien.

Boetzsch fand bei der Reduktion des Drachenblutes mit Zinkstaub Styrol, Toluol, Aethylbenzol, sowie verschiedene nicht näher charakterisierte, flüssige Verbindungen.

Flückiger und Herberger wiesen Benzoesäure nach, nicht aber Zimmtsäure, entgegen Dobbie und Henderson, welche Zimmtsäure fanden (Pharm. Journ. and Transact. XIV p. 361).

Hirschsohn stellte (1877) eine Tabelle zur Identifizierung der einzelnen Sorten vermittelst der Metallsalzfällung und ihrer Farbe auf. Diese Arbeit kommt jedoch hier nicht in Betracht.

Lojander (Beiträge zur Kenntnis des Drachenblutes, Straſsburg 1887) hat alle Sorten sowohl in ihrer geschichtlichen Entwickelung, als auch Abstammung und Gewinnung beschrieben, so daſs ich mich unter Hinweis auf die ausführliche Arbeit desselben darauf beschränke, die wichtigsten Momente anzuführen. Lojander berichtet über:

Ostindisches Drachenblut von Daemonorops Draco Blume, sogenanntes Drachenblut. Diesem stellt er gegenüber die Dracaenadrachenblute von:

Dracaena Draco L (Canarische Inseln und Madeira),
Dracaena Ombet Kotschy et Peyritzsch (Aegypten).
Dracaena Cinnabari Balfour fil. (Sokotra).

Die chemische Zusammensetzung wird von folgenden Sorten abgehandelt:

Canarisches Drachenblut (Dracaena Draco L).
Drachenblut von Dracaena Chizantha Baker.
Palmendrachenblut von Daemonorops Draco Bl. und
Socotrinisches Drachenblut von Dracaena Cinnabari B. f.

Letzteres, die socotrinische Sorte, untersuchte Lojander selbst und fand den Schmelzpunkt bei 70°, auſserdem Unlöslichkeit in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Für das gereinigte rote Harz acceptiert er die schon früher aufgestellte Formel $C_{18}H_{18}O_4$.

Als Bestandteile des socotrinischen Drachenblutes giebt er an

Reines Harz	83,35
Gummi	0,7
In CS_2 löslich	0,48
Pflanzenreste	12,0
Mineral-Stoffe	3,5

Produkte der trockenen Destillation: Kreosol, Guajacol, Pyrocatechin.

Produkte der Oxydation mit KOH: Resorcin, Phloroglucin, Pyrocatechin, Benzoesäure, Essigsäure.

Produkte der Oxydation mit NaOH: Pyrocatechin und Phloroglucin.

Produkte der Oxydation mit HNO_3: Picrinsäure und Metanitrobenzoesäure.

Schliefslich zieht Lojander den Schlufs, dafs das socotrinische Drachenblut den Gegensatz zum Palmendrachenblut bildet und dafs ersteres dem Guajakharz, leszteres der Benzoe ähnelt.

Was nun das von mir zur Untersuchung herbeigezogene Palmendrachenblut aus Java und Sumatra betrifft, so habe ich die einschlägige Litteratur, soweit sie die Chemie berührt, schon oben aufgeführt und geht daraus hervor, dafs alle gemachten Untersuchungen teils mit dem Roh-, teils mit dem durch Lösen in Aether gereinigten Harz angestellt worden sind. Es sei dies hier besonders hervorgehoben, da das gereinigte Harz und auch die Rückstände Gemenge mehrerer wohl charakterisierter Körper sind, wie meine Ausführungen zeigen werden. Die früher erhaltenen chemischen Resultate geben somit, da sie mit Gemengen und nicht mit reinen Körpern ausgeführt wurden, keinen Einblick in die wirkliche Zusammensetzung des Drachenblutes.

Der sumatranische und javanische Drachenblutbaum: Daemonorops Draco Blume ist eine Rottanpalme, welche einen nur wenige cm dicken Stamm besitzt; letzterer wird aber oft über 100 m lang und kriecht über andere Bäume hinweg. Der Stamm besitzt Stacheln, die Blätter sind regelmäfsig paarig gefiedert und mit einem peitschenartigen Fortsatz der Mittelrippe versehen. Der Fruchtstand ist eine Traube von prachtvoll roter Farbe; die eiförmigen Früchte sind mit Schuppen bedeckt, zwischen denen der rote Saft freiwillig austritt. Die Deckschüppchen finden sich reichlich im Rückstand eines Drachenblutauszuges.

Nach Lojander, welcher seine Angaben Rumphius entlehnt (Rumphius, Herbar. amboin. Amstelodani 1741—1755) werden aus einer Palme Rottang-Djernang drei Sorten gewonnen: Die erste wird durch Schütteln der Früchte in Säcken hergestellt, darauf das Harz in der Sonne erweicht und in Stäbchen oder Kugeln geformt und so in den Handel gebracht. Nach sumatranischer Art wickelt man sie in Blätter von Licuala-Arten und umschnürt das

Ganze mit Grashalmen. Dies ist die teuerste Sorte. Die zweite wird durch Auskochen der schon geschüttelten Früchte gewonnen. Die dritte wird hergestellt, indem man die Abfälle schmilzt und in Kuchen formt.

Heute bringt man die Stäbchenform in Handel und zwar als beste und erste Sorte. Diejenige in Massa ist, wie ich aus eigener Erfahrung berichten kann, so unrein und verfälscht, daſs sie für wissenschaftliche Untersuchungen unbrauchbar ist.

Weitere interessante Angaben nach eigner Anschauung finden sich über das indische Drachenblut in dem Werke von A. Tschirch „Indische Nutz- und Heilpflanzen". Tschirch, welcher persönlich die Drachenblutbäume beobachtete und dieselben in obigem Werk beschreibt und abbildet, sagt folgendes:

„Auch das indische Drachenblut stammt bekanntlich von einem Rottan: Daemonorops Draco Bl. (Auf Malaiisch Djernang, Djerenne in Makassar). Ich sah solches in schönen Stücken in Singapore und erfuhr dort, daſs das Dragons-Blood besonders an der Ost-Küste Sumatras, von Jambie, Palembang und Siak dahin gelangt und daſs man es im Handel oft in groſsen Krusten von 15—20 Katties (1 Kattie = 617,6 g) antrifft, von denen die beste, sogenannte Prenia-sorte das direkt ausgeflossene, die zweite, schlechtere Sorte das durch Auskochen der Früchte gewonnene Harz darstellte. Auſser in Lumps (= Klumpen) findet man aber das Drachenblut auch in Reeds d. h. den charakteristischen, in Palmblattstreifen gehüllten Stengeln, die nach den von mir eingezogenen Erkundigungen aus den gepulverten Klumpen durch Kneten hergestellt werden."

I. Das Rohharz.

Das von mir zur Untersuchung herangezogene Drachenblut war die Handelssorte „in bacillis". Die Stengel selbst waren in Blätter und zwar (wie Herr Prof. Pfitzer in Heidelberg gütigst konstatierte) in Blätter einer Licuala-Art eingewickelt und oben und unten mit Rottanhalmen zugebunden. Das Harz war von der Firma Gehe & Co. bezogen.

Dasselbe stellte auſsen dunkle, auf dem Bruche hochrote Stücke dar, die weder unter der Lupe, noch unter dem Mikroskop krystallinische Beschaffenheit erkennen lieſsen. Gepulvert wurde das Drachen-

blut bedeutend heller in der Farbe und zeigte unter der Lupe zahlreiche Verunreinigungen, Holz und Deckschüppchen, letztere von den Früchten herstammend. Der Schmelzpunkt des Harzes lag bei 70^0; es schmolz zu einer prachtvoll roten, fast klaren Masse zusammen, zeigte aber auch nach dem Erkalten keine krystallinische Beschaffenheit. In Alkohol und Aether war es leicht löslich, teilweise in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Petroläther; keine der Lösungen zeigte wahrnehmbare saure Reaktion. Salpeter- und Salzsäure lösten das Harz beim Erhitzen, Schwefelsäure schon in der Kälte. Die sauren Lösungen liefsen in Wasser das Rohharz unverändert in Lösungsverhältnissen und Schmelzpunkt fallen. Bei längerer Einwirkung von Säuren nimmt das in Wasser ausgefallene, gut ausgewaschene Harz einen brenzlichen Geruch — besonders bei Verwendung von Schwefelsäure — an und zeigt auch im Aeufseren Veränderung. In keinem Fall konnte ich nach sorgfältigem Auswaschen die zur Lösung verwendeten Säuren in dem gefällten Harz selbst nachweisen. Es sei dies besonders hervorgehoben, da Melandri und Herberger — wohl infolge von oberflächlichem Auswaschen — das ausgefallene Harz für einen Ester der betreffenden Säure hielten. Ersterer sprach das ausgefallene Produkt sogar für ein Alkaloid an. (Vergl. die Einleitung.)

Ich stellte mit dem gepulverten Rohharz folgende Vorversuche behufs Orientierung an:

I. Prüfung auf flüchtige Substanzen, Oele, Kohlenwasserstoffe etc. Mit ungefähr zwei Kilo des fein gepulverten Rohharzes beschickte ich eine geräumige Destillier-, sogenannte Etagenblase in der Weise, dafs auf 3 Siebböden übereinander das Harz ausgebreitet lag und so den durchstreichenden gespannten Dämpfen volle Fläche zur Einwirkung bot. Selbst nach 12 stündiger Einwirkung konnte aus dem Destillat nicht die geringste Spur einer flüchtigen Substanz erhalten werden, das Destillat war ungefärbt, roch etwas brenzlich und reagierte neutral.

II. Prüfung auf freie Säuren. Die ätherische Lösung der Droge schüttelte ich im Scheidetrichter mit einer sehr verdünnten Kalilauge 1 : 1000 einerseits und einer ebenso verdünnten Kaliumkarbonatlösung andererseits aus. Nach Trennung beider Schichten zersetzte ich sowohl die Kalilauge, als die Kaliumkarbonat-

lösung und schüttelte die saure Flüssigkeit mit Aether und Petroläther aus. In keinem der beiden Fälle konnte ich freie Säuren nachweisen.

III. Prüfung auf aldehyd- und ketonartige Körper. Die ätherische Lösung der Droge schüttelte ich mit einer konzentrierten Sulfitlauge aus, um eventuell vorhandene Aldehyde oder Ketone als Doppelverbindungen mit saurem Natriumsulfit in Lösung zu erhalten. Die mit Schwefelsäure zersetzte Sulfitlauge gab nach dem Vertreiben der schwefeligen Säure an Aether keinen Körper von Aldehyd- oder Ketonnatur ab.

Nachdem es mir nicht gelungen war, auf diesem Wege das Rohharz in verschiedene Bestandteile zu zerlegen, versuchte ich vermittelst der oben angeführten Lösungsmittel einen Weg zu finden, der dem Rohharz verschiedene Substanzen zu entziehen gestattete. Ich bemerkte hierbei, dafs die ätherische Lösung des Drachenblutes auf Zusatz von absolutem Alkohol allmählich einen rein weifsen, amorphen Körper fallen liefs. Wurde nach längerem Stehen und Uebersättigen mit absolutem Alkohol von diesem weifsen Körper abfiltriert, der Aether-Alkohol abgezogen, und das zur Trockne gebrachte Filtrat mit Petroläther behandelt, so ging ein gelbes Harz in den Petroläther über, welcher abgedampft eine kolophoniumartige Masse hinterliefs. Nach dem Erschöpfen des roten Harzes mit Petroläther resultierte dasselbe rein als prachtvoll roter Körper, der im Gegensatz zum Ausgangsmaterial ganz klar und durchsichtig war und ein fast hellrotes Pulver gab. Bei der Behandlung der Rückstände, welche bei der ersten Operation (Lösen des Rohharzes in Aether) geblieben waren, mit siedendem Alkohol wurde denselben ein braunes, ätherunlösliches Harz entzogen. Dasselbe wurde durch Eingiefsen der alkoholischen Lösung in Aether gereinigt.

An der Hand dieser Ergebnisse war es mir nicht schwer, einen möglichst kurzen Weg zu finden zur Herstellung der einzelnen Körper, er war in den Grundzügen schon gegeben und gestattete bei Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel eine fast quantitative Trennung der vier Körper.

Der zuerst erhaltene Körper, ein weifses Harz, hat auf Grund der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen von Tschirch den Namen Dracoalban erhalten.

Inwiefern dieser an das Alban des Guttapercha (Tschirch und Österle Arch. d. Pharm. 1892) erinnernde Name gerechtfertigt ist, werde ich am Ende der Untersuchungsergebnisse erörtern.

II. Weisses Harz Dracoalban.

Zur Reindarstellung des Dracoalbans löste ich ca. 2 Kilo fein gepulvertes Drachenblut in Aether und erschöpfte es im Perkolator solange, als noch der Aether gefärbt ablief. Der Aether wurde bis zur Hälfte des Volumens abgezogen und die doppelte Menge absoluten Alkohols hinzugefügt. Schon nach kurzer Zeit fiel das weifse Dracoalban in reichlichen voluminösen Flocken aus. Dasselbe wurde auf dem Filter ausgewaschen, bis es farblos geworden und zur Reinigung wieder in Aether gelöst. Um auch die letzten Spuren des in Kalilauge löslichen roten Harzes zu entfernen, schüttelte ich die ätherische Lösung wiederholt mit wässriger Kalilauge aus, trennte beide Schichten und filtrierte die so behandelte Dracoalbanlösung in absoluten Alkohol, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren. Auf diese Weise resultierte das Dracoalban völlig weifs und rein.

Will man auch die drei anderen Körper zugleich darstellen, so ist dieser Weg der praktischste; hat man nur Dracoalban herzustellen, so kann man auch das Drachenblut direkt mit Petrolaether behandeln und diese Lösung in Alkohol eingiefsen. Man erhält so als Nebenprodukt das gelbe, kolophoniumähnliche Harz. Auch kann man Drachenblut mit wässrigem Kali ausziehen und den Rückstand mit Aether behandeln. Letztere Methode liefert eine gute Ausbeute, da das weifse und gelbe Harz in Alkali völlig unlöslich sind, freilich geht die Hauptmenge, das reine rote Harz — wenn man es als solches, also nicht zersetzt gebrauchen will — verloren. Die Ausbeute des Dracoalbans ist der Menge nach, da dasselbe sehr voluminös und leicht ist, sehr gering; es lieferten zu verschiedener Zeit bezogene Rohharze nur bis höchstens 2,5 Proz. Dracoalban, je nach Beschaffenheit der Droge. Das Drachenblut, welches nicht in Stengeln, sondern in massa in den Handel kommt, liefert kaum merkliche Spuren des weifsen Körpers, da es wie schon oben erwähnt, stark verfälscht ist. Es ist vielleicht nicht zu viel behauptet, wenn ich den Gehalt an Dracoalban für ein Charakteristicum der Echtheit und Unverfälschtheit der Droge anführe.

Das Dracoalban stellt ein völlig weifses, sehr leichtes, auf Wasser schwimmendes, amorphes Pulver dar, welches beim Reiben so stark elektrisch wird, dafs die einzelnen Partikelchen fast meterweit springen und das Einfüllen des Körpers nach dem Zerreiben in ein Gefäfs unmöglich machen.

Einen genauen Schmelzpunkt konnte ich nicht feststellen, da das Dracoalban bei 192—193° nur erweichte und dann nicht schmolz, sondern sich unter Schwärzung zersetzte und über 200° zu verkohlen begann. Die Löslichkeitsverhältnisse sind folgende:

Aether	löslich	Methylalkohol	unlösl.	Toluol	löslich
Essigäther	unlösl.	Amylalkohol	„	CS_2	„
Petroläther	löslich	Benzol	löslich	Aceton	„
Aethylalkohol	unlösl.	Chloroform	„	Eisessig	unlösl.

Kalilauge unlöslich, Phenol löslich.

Ich versuchte weiterhin, das Dracoalban zu krystallisieren, indem ich konzentrierte Lösungen herstellte und dieselben im Eiskeller mitten in's Eis einbettete und 8 Tage stehen liefs. Ich versuchte es mit folgenden Lösungsmitteln: Petroläther, Aether, Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Aus diesen Flüssigkeiten war das Dracoalban amorph ausgefallen und auch fortgesetzte Krystallisationsversuche gaben nicht das gewünschte Resultat.

Zur Ergründung der chemischen Natur des Dracoalbans führte ich folgende Elementar-Analysen und Versuche aus.

I. Elementaranalysen des Dracoalbans. Dasselbe im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt ergab folgende Zahlen:

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_{10}O$
C	70,27	70,23	70,0
H	11,72	11,66	11,6
O	18,01	18,11	18,4

Es berechnet sich aus diesen Zahlen die einfache Formel auf: $C_5H_{10}O$.

II. Molekulargewichtsbestimmung des Dracoalbans. Dieselbe ergab, ausgeführt nach der Raoult'schen Methode: Erstarrungspunkterniedrigung von Phenol im Mittel aus 4 Bestimmungen:

Gefunden:	Berechnet für $4 \times C_5H_{10}O$ (= 86)
342,5	344,0

Da nach der Elementaranalyse die einfache Formel des Dracoalbans $C^5 H_{10} O$ beträgt und die Molekulargewichtsbestimmung 342,5 ergab, so ist die Molekularformel dieses Körpers das vierfache der einfachen Formel, demnach $C_{20} H_{40} O_4$.

III. Verseifungsversuche mit Dracoalban. Das Dracoalban wurde mit wässeriger Kalilauge, in der es (siehe obige Tabelle) unlöslich ist, sorgfältigst angerieben und fast einen Monat lang mit gespannten Dämpfen erhitzt. Nach dem Abfiltrieren und Zersetzen des Filtrates mit Säure ging nichts in den Aether über; die Lauge hatte also nichts vom Dracoalban aufgenommen und noch viel weniger dasselbe verseift. Das auf dem Filter zurückgebliebene Harz war unverändert in seiner ursprünglichen Form geblieben. Eine zu gleicher Zeit eingeleitete alkoholische Verseifung lieferte negatives Resultat. Auch Kalilaugen verschiedener Stärke blieben ohne Einwirkung. Ich versuchte weiterhin vermittels Säure eine Spaltung zu erzielen und probierte im Reagenzrohr die Löslichkeit des Dracoalbans in Schwefel- und Salzsäure. Letztere nahm selbst beim Erhitzen nichts auf, Schwefelsäure löste nicht, sondern verkohlte das Harz. Ich rieb trotzdem eine gröfsere Menge des Dracoalbans im Mörser mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmte und fügte neue Mengen konzentrierter Säure hinzu. Auch auf diese Weise wurde keine Lösung erzielt, das Harz schwamm auf der Säure und die geringen Mengen, welche eine Veränderung erlitten, verkohlten ohne vorherige Lösung. Trotzdem gofs ich die Schwefelsäure vom unberührten Dracoalban ab und zwar in Wasser. Letzeres schüttelte ich mit Aether und Petroläther aus, ohne auch nur eine Spur in Lösung zu bekommen.

Somit war es mir nicht gelungen, eine Hydrolyse herbeizuführen und ist die „Ester"-Natur beim Dracoalban ausgeschlossen.

IV. Acetylierungsversuch des Dracoalbans. Ungefähr 5 gr des Dracoalbans erhitzte ich am Rückflufskühler mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas frisch geschmolzenem Natriumacetat. Trotzdem ich die Einwirkung auf mehrere Tage ausdehnte, war die Einführung des Acetylrestes nicht erfolgt. Das Filtrat in Wasser eingegossen und letzteres mit Aether ausgeschüttelt, hinterliefs beim Verdunsten des Aethers keinen Rückstand. Nach diesem Versuch ist auch die „Alkohol"-Natur beim Dracoalban ausgeschlossen.

V. Verhalten gegen salzsaures Hydroxylamin. Einige Gramm des (stickstofffreien) Dracoalbans erwärmte ich mit wässeriger salzsaurer Hydroxylaminlösung unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge, um es eventuell in einen Stickstoff enthaltenden Körper, ein Ketoxim oder ein Acetoxim überzuführen. Nach den Vorversuchen mit dem Rohharz war mit Sulfitlauge ein aldehyd- oder ketonartiger Körper nicht erhalten worden; es war auch bei dieser Manipulation nicht möglich aus dem Dracoalban einen stickstoffhaltigen Körper darzustellen. Dasselbe wurde jedesmal unverändert wieder erhalten. Auch gab es mit fuchsinschwefliger Säure keine Farbenreaktion auf Aldehyde.

VI. Verhalten gegen salzsaures Phenylhydrazin. Im Falle Hydroxylamin — weil wasser- und alkohollöslich — auf das in Wasser und Alkohol völlig unlösliche Dracoalban nicht hätte einwirken können, machte ich den Versuch mit dem in Aether ebenso, wie Dracoalban, löslichen salzsauren Phenylhydrazin. Die ätherische Lösung des letzteren wurde mit einer konzentrierten Lösung des ersteren vermengt und mehrere Tage am Rückflufskühler erwärmt. Auch hier konnte kein stickstoffhaltiger Körper: ein Hydrazon, erhalten werden. Nach diesen beiden Versuchen scheint auch die „Aldehyd“ und „Keton“-Natur beim Dracoalban ausgeschlossen zu sein.

VII. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure. Im Falle im Dracoalban zwei Alkoholreste durch Sauerstoff oder zwei Kohlenwasserstoffreste in ähnlicher Bindung, wie bei Aethern, vorhanden wären, müfste durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Spaltung in dem Sinne erfolgen, dafs ein alkoholartiger Körper und ein jodiertes Radikal resultierte. Selbst nach tagelanger Einwirkung einer starken, frischbereiteten Jodwasserstoffsäure konnte ich nicht einmal die Lösung von auch nur Spuren des Ausgangsmaterials konstatieren.

VIII. Verhalten gegen Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr bei 180°. In einem sorgfältig zugeschmolzenen Rohr, welche einige Gramme des Dracoalbans und, zu einem Drittel gefüllt, starke Kalilauge enthielt, erhitzte ich diese Mischung fast 24 Stunden lang im Kanonenofen auf 180°. Das Dracoalban hatte eine geringe Bräunung erfahren, der Filterrückstand sowohl, wie die aus dem angesäuerten Filtrat durch Aus-

schütteln gewonnene Aetherlösung enthielt das Ausgangsmaterial unverändert. Dasselbe zeigte wieder folgende Löslichkeit:

Kalilauge: unlöslich,	Amylalkohol: unlöslich,
Aether: löslich,	Benzol: löslich,
Essigäther: unlöslich,	Toluol: „
Petroläther: löslich,	Choroform: löslich,
Alkohol: unlöslich,	Schwefelkohlenstoff: löslich,
Methylalkohol: unlöslich,	Eisessig: unlöslich,

Aceton: löslich.

IX. Verhalten gegen schmelzendes Kaliumhydroxyd. Ich schmolz in einem Nickeltiegel 100 g Kalium causticum fusum unter Zusatz einiger Tropfen Wasser. Der erste Versuch lieferte beim Eintragen des Harzes eine grofse Menge ungelöster Substanz. Der zweite Versuch löste bei Einhaltung einer höheren Temperatur fast die ganze Menge des allmählich eingetragenen Dracoalbans; die Schmelze in Wasser gelöst, filtriert und mit Säure übersättigt, gab an Aether schon deutlich durch den Geruch wahrnehmbare Essigsäure ab. Die wässrige Flüssigkeit gab mit $CaSO_4$ Oxalsäure-Reaktion.

X. Nitrierung des Dracoalbans mit Salpetersäure. Ich trug in starke, erwärmte Salpetersäure allmählich einige Gramm des Dracoalbans ein. Es erfolgte unter heftiger Reaktion und Entwickelung von NO-, resp. NO_2-Dämpfen fast völlige Lösung, nur ein ganz kleiner Teil blieb als dunkle, unlösliche Masse zurück. Ich gofs die klare Lösung in Wasser ein und sammelte das flockig ausfallende Nitroprodukt auf einem Filter. Nach sorgfältigem Auswaschen — Diphenylamin gab mit den letzten Waschwässern keine Blaufärbung mehr — trocknete ich das Nitrodracoalban und bestimmte seine Eigenschaften. Dasselbe war ein gelbes amorphes, geruchloses Pulver, welches nach der bekannten Methode: Schmelzen mit Natrium, Nachweis des gebildeten NaCN als Fe_4 $(FeCN_6)_3$, starke Stickstoffreaktion gab, auf dem Platinblech mit hellem Lichte schnell verbrannte und nun im Gegensatz zum Ausgangsmaterial sowohl in Alkalien als auch in Alkohol (heifs) löslich war. Ich reinigte das Nitroprodukt durch wiederholtes Lösen in verdünnter Kalilauge und Ausfällen mit Säure. Dasselbe war aschefrei.

XI. Reduktion des Nitrodracoalbans zur Amidoverbindung. Um noch vor der Elementaranalyse des Nitrodracoalbans ungefähr einen Anhalt zu bekommen, ob ein Mono-, Di- oder Trinitroderivat entstanden sei, nahm ich die Reduktion in saurer Lösung zu den korrespondierenden Mono-, Di- oder Triaminen vor. Da letztere durch bestimmte Reaktionen ausgezeichnet sind, war es vielleicht möglich, einen Schlufs auf die Nitroverbindung als Ausgangsmaterial zu ziehen.

Zuerst konstatierte ich, dafs hier überhaupt keine aliphatische, sondern eine aromatische Verbindung vorlag, dadurch, dafs ich auf das Nitroprodukt salpetrige Säure einwirken liefs. Das Nitrodracoalban wurde zu diesem Zwecke in verdünntem Kali gelöst und Natriumnitrit und Schwefelsäure zugefügt. Nach längerer Einwirkung wurde abfiltriert und das Filtrat im Ueberschufs mit Alkali versetzt: Es trat weder eine Rotfärbung von Nitrolsaurem Kali, noch eine Blaufärbung von Pseudonitrolsaurem Kali ein, sondern eine schwache Gelbfärbung.

Die Reduktion der Nitroverbindung bewerkstelligte ich so, dafs ich in eine heifse Mischung von Zinn und Essigsäure das fein zerriebene Nitrodracoalban eintrug. Die Einwirkung war eine sehr langsame, erst nach langem Erhitzen und öfterem Regenerieren der Reduktionsflüssigkeit trat Lösung ein. Das Filtrat liefs in Wasser einen fast weifsen, voluminösen Niederschlag fallen, der nun im Gegensatz zum Ausgangsmaterial basische Eigenschaften angenommen hatte. Das Amidodracoalban war in Kalilauge unlöslich, leicht löslich in verdünnten Säuren, aus denen es durch Kalilauge ausgefällt wurde. Blei- und Platinchlorid gaben ebenfalls Fällungen — das erstere eine weifse, das letztere eine gelbe.

XII. Acetylierung des Amidodracoalbans. Da die Amidoverbindungen mit dem Acetylrest meist gut krystallisierende Verbindungen geben, so liefs ich auf das Amidoprodukt Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenes Natriumacetat einwirken. Das in Wasser gegossene Produkt wurde sorgfältig ausgewaschen, bis das Waschwasser, mit etwas Natronlauge eingedampft, keine Kakodylreaktion mehr mit arseniger Säure gab, und ein Teil in Essigsäure gelöst und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Selbst bei einer Kälte von — 10° fiel das acetylierte Amidodracoalban amorph

aus. Der andere Teil wurde zum Nachweis einer Acetylgruppe mit Kali verseift und mit Phosphorsäure destilliert. Schon beim Erhitzen mit Phosphorsäure im Reagenzglas trat der Essigsäuregeruch auf. Das Amidodracoalban war also übergegangen in Acetylamidodracoalban.

XIII. Untersuchung der Amidogruppen.

a) *Monamine.* Ich erwärmte eine geringe Menge des Amidodracoalbans mit Natronlauge und Chloroform, ohne jedoch einen Geruch, noch Isonitril wahrnehmen zu können. Mit Schwefelkohlenstoff erwärmt zur Bildung einer Sulfoverbindung trat beim Destillieren mit Phosphorsäure kein Geruch auf, der auf eine senfölartige Verbindung hätte schliefsen lassen.

b) *Di- und Triamine.* Die alkoholische Lösung des Amidodracoalbans versetzte ich mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung und liefs ruhig stehen. Schon nach kurzer Zeit zeigte die Flüssigkeit eine Rötung, welche schliefslich zu einer intensiv roten Farbe wurde.

Leider hatte ich nicht Material genug, um auch die Einwirkung von salpetriger Säure zu untersuchen und zu konstatieren, ob eine Diazotierung oder Bildung von Nitrosamin oder von Farbstoffen erfolgt war. Immerhin konnte ich aus der Eisenchloridreaktion auf ein Polyamin schliefsen und das umsomehr, als durch die Einwirkung von kochender Salpetersäure meist Trinitroderivate entstehen, welche bei der Reduktion Polyamine geben.

Die folgende Elementaranalyse bestätigte meine Vermutung.

XIV. Elementaranalyse des Nitrodracoalbans. Die Stickstoffbestimmung desselben nach der volumetrischen Methode von Dumas ergab:

0,142 g Substanz: 9,05 Proz. N.

Es berechnet sich aus dieser Menge das Trinitroprodukt des Dracoalbans: $C_{20}H_{37}O_4(NO_2)_3$; dasselbe erfordert, auf diese Formel berechnet:

N = 8,9 Proz.
C = 50,82 „
H = 7,63 „

Eine zweite Verbrennung des Nitrodracoalbans, mit feinem Kupferoxyd gemischt und mit vorgelegter Kupferspirale — zur Reduktion der Stickoxyde — ergab folgende Zahlen:

C = 50,10
H = 7,35.

Diese Werte stimmen wiederum auf obige aus dem Trinitroprodukt berechneten Zahlen.

Das Resultat der Elementaranalyse des nitrierten Körpers läfst sich dahin zusammenfassen, dafs thatsächlich, wie ich aus den Amidoreaktionen schlofs, ein Trinitroprodukt erhalten worden war:

Trinitrodracoalban = $C_{20} H_{37} O_4 (NO_2)_3$.

Es kommen also dem Dracoalban selbst und seinen Derivaten folgende Formeln zu:

Dracoalban:	$C_{20} H_{40} O_4$,
Trinitrodracoalban:	$C_{20} H_{37} O_4 (NO_2)_3$,
Triamidodracoalban:	$C_{20} H_{37} O_4 (NH_2)_3$,
Acetyltriamidodracoalban:	$C_{20} H_{37} O_4 (NH.CH_3.CO)_3$ (?).

Da das Dracoalban in seinem Verhalten physikalisch und chemisch — auch in seinem Kohlenstoffgehalt — an das Alban, wie es O. Oesterle (Tschirch und Oesterle, Arch. d. Pharm. 1892) aus der Guttapercha isolierte, erinnert, so wählte Tschirch für dasselbe den Namen Dracoalban.

Das zweite von mir aus dem Drachenblut isolierte Harz wurde von Tschirch Dracoresen genannt, da es zu den sogenannten „indifferenten" Harzen, wie sie beispielsweise auch im Opopanax vorkommen (Tschirch und Baur, Arch. d. Pharm. 1895), gehört.

III. Gelbes Harz: Dracoresen.

Zur Darstellung des Dracoresens in gröfserer Menge — den Weg habe ich eingangs der Arbeit schon kurz erwähnt — verfährt man folgendermafsen:

Die ätherisch-alkoholische Drachenblutlösung, welche als Filtrat der Dracoalbanfällung erhalten wurde, dampfte ich nach Abzug des Aether-Alkohols zur Trockne ein und zog im Perkolator das gut zerriebene Harz mit heifsem Petroläther aus. Die rote Lösung mufste ich wiederholt sowohl durch dreifache Filter filtrieren, als auch mit wässriger Kalilauge ausschütteln, um sie ganz vom roten Farbstoff zu befreien. Alsdann resultierte eine gelbe Lösung des Dracoresens. Es ist zu beachten, dafs beim Perkolieren das feingepulverte Harz am Boden zusammenläuft und für Petroläther nicht mehr durchgängig ist, auch von der Lösung nichts mehr abfliefsen kann. Ich mischte daher das gepulverte Harz vor der Perkolation mit feinem

Sand und erzielte so den Wegfall oben genannter unangenehmer Störungen. Das Perkolieren mit Petroläther dauerte bis zur Erschöpfung nicht sehr lange und hinterblieb das eigentliche reine rote Harz des Drachenblutes.

Will man Drachenblut nur auf Dracoresen verarbeiten, so kann man dasselbe mit Petroläther direkt ausziehen, diesen zur Trockne bringen und mit absolutem Alkohol aufnehmen. Auf diese Weise hinterbleibt das in Alkohol unlösliche Dracoalban, während das Dracoresen in alkoholischer Lösung resultiert. Nach dieser Methode nahm ich auch die Reinigung des vermittelst Petroläthers erhaltenen Dracoresens von den letzten Spuren Dracoalban vor.

Leider war es mir nicht möglich, (auch durch wochenlanges Trocknen über Chlorcalcium im Exsiccator und im Trockenschrank nicht) das Dracoresen pulverförmig zu erhalten. Der Petroläther wurde, wie von den meisten Harzen, kontinuierlich zurückgehalten und konnte erst durch tagelanges Einleiten von Wasserdämpfen entfernt und das Dracoresen spröd und pulverisierbar abfiltriert werden.

Es ist aus diesem Grunde praktischer, ganz von der Verwendung des Petroläthers abzusehen, vorausgesetzt, dafs man nur Dracoresen und nicht die übrigen Körper zugleich darstellen will. Man verfährt dann so, dafs man die ätherische Lösung des Drachenblutes bis zur wirklichen Erschöpfung mit wässerigem Kali ausschüttelt und die gelbe Lösung zur Trockne bringt. Letztere enthält nur noch Dracoalban und Dracoresen und trennt man beide, wie oben, mit absolutem Alkohol. Aber selbst aus Alkohol wird das Dracoresen nicht völlig hart erhalten, ein Durchleiten von Wasserdämpfen ist zur Reinigung in jedem Fall erforderlich.

In Pulverform stellt das Dracoresen ein hellgelbes, leicht schmelzendes Harz dar, welches beim Reiben nicht elektrisch wird und den Schmelzpunkt 74° hat, also etwa den gleichen wie das Rohharz. Das Dracoresen zeigt folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Aether:	löslich	Toluol:	löslich,
Petroläther:	„	Chloroform:	„
Essigäther:	„	CS_2:	„
Eisessig:	„	Alkohol:	„
Kalilauge:	unlöslich	Methylalkohol:	„
Benzol:	löslich	Amylalkohol:	„
Phenol:	„	Aceton:	„

Die Krystallisationsversuche mit Dracoresen fielen alle negativ aus; Schwefelsäure löst das Harz unter Schwärzung, dabei tritt ein brenzlicher Geruch auf und das Harz fällt in Wasser fast schwarz und verkohlt, jedenfalls völlig verändert aus. Es zeigte dann folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Aether: unlöslich.	Alkohol: schwer löslich.
Chloroform: löslich.	Petroläther: unlöslich.
Schwefelkohlenstoff: löslich.	Kalilauge: etwas löslich.

Das Dracoresen wird demnach durch Schwefelsäure zersetzt.

I. Elementaranalyse des Dracoresens. Dasselbe lieferte im Sauerstoffstrom über CuO verbrannt folgende Zahlen:

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_{13}H_{22}O$
C	80,70	80,50	80,63	80,40
H	10,70	10,69	10,66	11,2
O	8,6	8,81	8,71	8,24

II. Molekulargewichtsbestimmung des Dracoresens. Dieselbe ergab nach der Raoult'schen Methode im Mittel aus vier Bestimmungen:

Gefunden:	Berechnet für $2 \times C_{13}H_{22}O$ (= 194)
407,0	388,0

Wahrscheinlich kommt dem Dracoresen auf Grund der Elementaranalysen und der Molekulargewichtsbestimmung die Formel zu: $C_{26}H_{44}O_2$.

III. Verseifungsversuche mit Dracoresen: Ich erhitzte das Dracoresen mit wässeriger Kalilauge einerseits, und alkoholischer Kalilauge andererseits Monate lang in gespannten Dämpfen, ohne dafs auch nennenswerte Mengen gelöst worden waren. Die Kalilauge liefs mit Säure übersättigt allerdings etwas Harz fallen, dasselbe erwies sich jedoch als unverändertes Dracoresen. Ich nahm zum Verseifungsversuch solches Dracoresen, welches noch nicht durch heifse Dämpfe vom Petroläther befreit worden war. Auch beim Durchleiten von heifsen Wasserdämpfen durch die alkalische, das Harz suspendiert enthaltende Flüssigkeit konnte ich keine Lösung erzielen. Allerdings gingen dabei flüchtige Stoffe über, leider in so geringer Menge und mit Petroläther — aus der Darstellung zurückgehalten — verunreinigt, dafs ich eine Elementaranalyse nicht machen konnte. Bei der Fraktion dieser flüchtigen

Flüssigkeit gingen zuerst die das Dracoresen schmierig machenden Anteile von Petroläther über, dann hörten die Fraktionen auf, um bei 200° wieder zu beginnen. Diese dunkel gefärbten Anteile von 200—215° rochen wahrnehmbar mentholartig und ich stellte, soweit es mir die geringe Menge Flüssigkeit gestattete, einige Reaktionen auf Menthol an.

Letzteres geht bei 217° über und war es also nicht ausgeschlossen, dafs diese Fraktion von 200—215° derartige Stoffe enthielt. Chloralhydrat und Salzsäure versetzte ich nach und nach mit einigen Tropfen der Fraktion und liefs die Mischung stehen. Nach einiger Zeit trat schwache Rotfärbung ein, was auf Menthol deuten würde.

Weiterhin löste ich einige Tropfen der Fraktion in Salpetersäure und liefs stehen: Nach einigen Stunden hatten sich 2 Schichten gebildet. Auch dies ist für Menthol charakteristisch. Bei Zugabe von Schwefelsäure zur Fraktion trat eine trübe Mischung ein, die immer dunkler wurde; am folgenden Tage hatten sich zwei Schichten gebildet, die obere müfste bei Anwesenheit von Menthol Menthen sein.

Da ich nicht genug Material für eine Verbrennung hatte, beschränke ich mich darauf, die obigen Reaktionen anzuführen, ohne behaupten zu wollen, dafs diese Fraktion wirklich Menthol enthielt, immerhin ist die Möglichkeit vorhanden, da ja das Menthol ein in pflanzlichen Produkten öfter vorkommender Körper ist.

Weitere Verseifungsversuche mit verdünnten und konzentrierten Säuren waren ebenfalls ohne Resultat.

Eine Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lieferte auch ein negatives Resultat. Das Dracoresen ist im wahrsten Sinne des Wortes ein „indifferentes“ Harz und scheint nach obigen Untersuchungen weder ein Ester, noch eine Säure, noch ein Alkohol, noch nach den Vorversuchen mit Sulfitlauge (vide No. I Rohharz) ein Aldehyd oder Keton zu sein.

Die Elementaranalyse ergab Sauerstoff und keinen Stickstoff. Ein Kohlenwasserstoff ist das Dracoresen demnach auch nicht.

Den Hauptbestandteil in Bezug auf Quantität bildet im Drachenblut das reine rote Harz, welches, wie die folgenden Erörterungen zeigen werden, ein Gemenge zweier Ester darstellt:

IV. Reines rotes Harz-Gemisch von Estern.

Zur Darstellung der unzersetzten Ester kann nur ein Weg eingeschlagen werden: Man löst das Rohharz in Aether, fällt das Dracoalban mit Alkohol und dampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird auf das sorgfältigste quantitativ mit Petroläther erschöpft, also vom Dracoresen befreit und dann getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene reine, rote Harz stellt eine schöne, rote, durchsichtige und amorphe Masse dar, die zerrieben ein hellrotes Pulver liefert. Den Schmelzpunkt erhielt ich bei 72°. Das Rohharz schmilzt bei 70°, die anderen Bestandteile scheinen also denselben herabzudrücken, obgleich ihre Schmelzpunkte höher liegen. In Schwefelsäure löst sich das Harz anfangs rot, später braun werdend und fällt in Wasser aus, jedoch nicht unverändert, da der Schmelzpunkt auf 115° gestiegen war.

Die Löslichkeitsverhältnisse des roten Harzes sind folgende:

Aether:	löslich	Schwefelkohlenstoff:	löslich
Essigäther:	unlöslich	Chloroform:	schwer löslich
Petroläther:	„	Benzol:	„ „
Eisessig:	löslich	Toluol:	„ „
Kalilauge:	„	Alkohol:	löslich
Phenol:	„	Amylalkohol:	Spuren löslich
Aceton:	kaum löslich	Methylalkohol:	„ „

I. Verseifung der Ester: Ungefähr 500 g des roten Harzes erhitzte ich fast 3 Monate lang in gespannten Dämpfen. Erst nach dieser Zeit war die Hydrolyse beendigt und konnte ich aus der alkalischen Lösung nach Uebersättigung mit Säure die zum Ester gehörige, resp. aus ihm abgespaltene krystallisierte Säure nachweisen. Weit schneller gelingt die Verseifung, wenn man durch die alkalische Lösung des Harzes heifse Wasserdämpfe leitet. Diese von Tschirch eingeführte Methode der Verseifung giebt vorzügliche und sehr schnelle Resultate. Auf diese Art war die Hydrolyse schon nach 8 Tagen beendet. Dieselbe liefert 3 Körper:

I. Die krystallinische Säure, II. den zugehörigen Alkohol, III. bei der Verseifung übergehende, mit den Wasserdämpfen flüchtige Stoffe.

I. Die krystallinische Säure. Nach beendigter Verseifung übersättigte ich die dunkelbraune alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure und schüttelte das vom ausfallenden Alkohol erhaltene

Filtrat mit Aether aus, und zwar so lange, als noch Anteile vom Aether aufgenommen wurden. Die ätherische Lösung dampfte ich ein und überliefs sie der Selbstverdunstung und Krystallisation. Es resultierten braune Krystalle, und zwar in reichlicher Menge, so dafs das ganze zu einem Krystallbrei erstarrte. Ich nahm mit heifsem Wasser auf, liefs auskrystallisieren, löste wiederum und liefs nochmals auskrystallisieren. Auf diese Weise erhielt ich die Säure blendend weifs mit einem Schmelzpunkt von 126°. Um dieselbe ganz rein zu erhalten, versuchte ich die Sublimation und zwar bei äufserst geringer Temperatur. Nach einigen Tagen erhielt ich eine grofse Menge prachtvoller, fast 2 cm langer Nadeln, die nun den Schmelzpunkt 121° zeigten. Mit Eisenchlorid, Silbernitrat und Kupfersulfat erhielt ich erst nach der Neutralisation mit Ammoniak eine Fällung. Ich schlofs aus dem Schmelzpunkt und diesen Reaktionen auf Benzoesäure und führte die Elementaranalyse aus. Noch sei erwähnt, dafs weder die rohe, ungereinigte Säure, noch die ausgeschüttelte, salzsaure Flüssigkeit eine Reaktion auf Zimmtsäure vermittels Kaliumpermanganat gaben.

Die Elementaranalyse im Sauerstoffstrom über Cu O ergab folgende Zahlen:

	Gefunden:			Berechnet für Benzoesäure:
	I.	II.	III.	C_6H_5COOH:
C	68,48	68,48	68,84	68,85
H	5,02	4,99	5,0	4,92
O	26,50	26,53	26,16	26,23

Die erhaltene Säure war demnach Benzoesäure: $C_6H_5.COOH$.

II. Der aus der Verseifung erhaltene Alkohol: Bei der Uebersättigung der alkoholhaltigen Kalilauge mit Salzsäure fiel der Alkohol selbst als brauner amorpher Körper aus. Tschirch hat allen diesen, bei der Verseifung von Harzen entstehenden Alkoholen oder alkoholartigen Körpern den Namen „Resinole“ bez. „Resinotannole“ gegeben und zwar aus dem Grunde, weil dieselben neben dem Alkoholcharakter auch noch Gerbstoffcharakter tragen. So giebt auch das Dracoresinotannol mit Eisenchlorid einen braunschwarzen, mit Bleiacetat einen hellbraunen und mit Kaliumbichromat einen rotbraunen Niederschlag. Es sind das Reaktionen, welche Tschirch als speziell charakteristisch für die Resinotannole erkannt hat und die z. B. Galbaresinotannol, Benzoresinotannol u. and. m. auch geben.

Das **Dracoresinotannol** stellt ein hellbraunes, amorphes Pulver dar, welches im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in Aether schwer löslich ist. Leicht löslich ist es in Alkohol, in Kali- und Natronlauge, Eisessig, Schwefelsäure, unlöslich in Essigäther und Petroläther.

Den Schmelzpunkt des Dracoresinotannols konnte ich nicht ermitteln, da bei 100—105° wohl eine Erweichung eintrat, dann aber ohne Schmelzen eine Schwärzung und Zersetzung erfolgte. Das optische Verhalten des Dracoresinotannols konnte ich, da es in Schwefelsäure mit prachtvoller roter Farbe löslich war, durch folgende Reaktion feststellen.

Schwefelsäure löst rot, schwach opalescierend im auffallenden Licht. Läfst man zur alkoholischen Lösung des Tannols tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure zufliefsen, so tritt in dünner Schicht eine braungrüne Farbe auf, die Lösung scheidet schliefslich einen braunen Körper ab. Mit Salzsäure wird die alkoholische Lösung intensiv gelb, in Wasser scheidet sowohl die Salzsäure, wie schwefelsaure Lösung braune Flocken ab.

Das Spektrum der schwefelsauren Lösung des Dracoresinotannols zeigt folgendes:

Dünne Schichten, welche im durchfallenden Lichte gelb erscheinen, absorbieren Blau und Violet. Bei steigender Schichtendicke rückt die Endabsorption gegen rot vor und reicht, wenn die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte orangefarben ist, bis etwa $\lambda = 0.520\ \mu$. Bei weiterer Steigerung der Schichtendicke erscheint die Flüssigkeit im] durchfallenden Licht rot und läfst, spektralanalytisch geprüft, nur rot und orange durch. Bänder sind nicht sichtbar.

1. **Elementaranalyse des Dracoresinotannols:** Die Verbrennungen desselben im Sauerstoffstrom über Cu O ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden:				Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	C_4H_5O
C	70,14	70,35	70,25	70,23	70,51
H	6,74	6,70	6,82	6,69	6,80
O	23,12	22,94	22,93	23,08	22,69

Es berechnet sich aus diesen Werten die einfache Formel: C_4H_5O.

2. **Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:** Da das Dracoresinotannol in Phenol mit hellrosa Farbe, klar und leicht

löslich war, konnte ich die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode ausführen. (Benzoresinotannol löste sich z. B. so dunkelfarbig in Phenol, dafs ein genauer Erstarrungspunkt nicht ermittelt werden konnte.) [Vergl. Tschirch und Lüdy Arch. d. Pharm. 1892.]

Sechs Bestimmungen ergaben im Mittel:

Gefunden:	Berechnet für $2 \times C_4 H_5 O$ (= 69)
142,0	138,0

Es beträgt demnach die Molekularformel des Dracoresinotannols das doppelte der aus den Elementaranalysen berechneten Formel, also $C_8 H_{10} O_2$

Es ist bei diesem Resultat bemerkenswert, dafs das Dracoresinotannol, nicht, wie die meisten der Resinotannole, sechs Kohlenstoffatome enthält, oder ein mehrfaches von sechs, sondern abweichend acht. Tschirch hat über die interessanten Beziehungen dieser Resinotannole auf der Naturforscherversammlung in Wien 1894 einen ausführlichen Vortrag gehalten und gezeigt, dafs von den bis jetzt unter seiner Anleitung untersuchten Harze die meisten Resinotannole mit sechs Kohlenstoffatomen lieferten. Eine Ausnahme machte bisher das Toluresinotannol $C_{17} H_{18} O_5$, zu welchem sich nun auch das Dracoresinotannol gesellt.

3. Acetylierung des Dracoresinotannols. Ich löste ungefähr 20 g des Tannols in Eisessig, fügte frisch geschmolzenes Natriumacetat hinzu und Essigsäureanhydrid.

Bei der mehrstündigen Erwärmung trat unter lebhafter Reaktion eine Dunkelfärbung und Ausscheidung von dunkelgefärbten Harzflöckchen ein. Ich unterbrach auf diesem Punkte die Acetylierung und gofs die nach dem Erkalten fast klare Lösung in Wasser ein. Das Acetylderivat fiel in dunkelbraunen Flocken aus, die ich auf einen Filter sammelte.

Nach sorgfältigem Auswaschen bis zur Entfernung der letzten Spuren Essigsäure, trocknete ich das Produkt ohne Anwendung von Wärme im Schwefelsäureexsiccator und prüfte, ob ein Acetylderivat entstanden war. Zu diesem Zwecke verseifte ich einige Gramm des braunen Pulvers mit Kalilauge, machte mit Phosphorsäure sauer und destillierte ab. Das braune Pulver gab starke Kakodylreaktion und das Destillationsprodukt roch deutlich nach Essigsäure und reagierte

stark sauer. Es war also eine Acetylierung erfolgt und somit der Alkoholcharakter des Dracoresinotannols bewiesen, der Gerbstoffcharakter war schon durch die oben angeführten Reaktionen ermittelt worden. Das Dracoresinotannol rechnet also mit Recht zu den eigentlichen „Resinotannolen".

4. Elementaranalyse des Acetyldracoresinotannols. Dieselbe ergab im Sauerstoffstrom über Cu O ausgeführt folgende Zahlen:

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_8H_9O_2 . CH_3 . CO$
C.	73,73	73,47	73.20
H.	7,22	7,26	7,32
O.	19,05	19.27	19.48

Die erhaltenen Zahlen stimmen für die doppelte Formel, bestätigen also die Molekulargewichtsbestimmung. Demnach kommt dem Acetylderivat folgende Formel zu $C_8H_9O_2 . CH_3 . CO$.

5. Reduktion des Dracoresinotannols. Um von dem dunkelgefärbten Resinotannol vielleicht zu einem farblosen Körper zu gelangen, trug ich in heiße Gemische von einerseits Zink und Salzsäure und andererseits Zinn und Essigsäure allmählich die alkoholische, konzentrierte Lösung des Dracoresinotannols ein. Selbst nach tagelangem Erhitzen konnte ich keine Entfärbung erreichen. In Wasser eingegossen und sorgfältig ausgewaschen, erhielt ich das Ausgangsmaterial unverändert wieder. Ebenso erfolglos war die Reduktion in alkalischer Flüssigkeit.

6. Oxydation des Dracoresinotannols mit Salpetersäure. Ich trug in heiße konzentrierte Salpetersäure einige Gramm des Tannols ein. Unter starker Reaktion wurde dasselbe gelöst und es resultierte in Wasser eingegossen eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit, die auch bei starker Verdünnung mit Wasser klar blieb. Ich stumpfte die Salpetersäure ab und versuchte einen Seidenfaden mit der Flüssigkeit zu färben. Die gelbe Farbe haftete leicht auf dem Faden, denselben sichtbar direkt färbend. Diese Eigenschaft kommt der Picrinsäure zu, welche ich bei dieser Oxydation schon deshalb erwartet hatte, weil fast alle Harze entweder Picrinsäure, also Trinitrophenol, oder Styphninsäure, also Trinitroresorcin geben.

Nach dem Einengen der Flüssigkeit setzte ich Cyankali im Ueberschufs zu und erhielt sofort eine prachtvolle rote Farbe der Flüssigkeit. Nach einigen Tagen hatten sich am Boden deutlich mit der Lupe wahrnehmbare Krystalle von Picrocyaminsäure abgeschieden.

Dracoresinotannol liefert also bei der Oxydation mit Salpetersäure Picrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

7. Kaliumverbindung des Dracoresinotannols. Die alkalische Lösung des Tannols liefs selbst bei konzentrierter Lösung keine Kaliumverbindung fallen, auch beim Eindampfen zur Trockne resultierte nur eine stark Kaliumhydroxyd haltige schmierige Masse. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang mir die Abscheidung des Kaliumsalzes dadurch, dafs ich zu einer konzentrierten, erwärmten, alkoholischen Tannollösung tropfenweise alkoholische Kalilauge zufügte und erkalten liefs. Die amorphe, ausgeschiedene Masse sammelte ich auf einem Filter und wusch dieselbe mit konzentriertem Alkohol solange aus, bis die Waschflüssigkeit neutral reagierte und farblos war.

Das auf diese Weise dargestellte Kaliumsalz war hellbraun amorph, leicht wasserlöslich, in Alkohol unlöslich, verhielt sich also jetzt umgekehrt, als das Ausgangsmaterial. Es war nicht ohne Asche flüchtig, letztere gab starke Kaliumreaktion.

Leider zeigte das Kaliumsalz des Dracoresinotannols — ähnlich wie das Benzoresinotannolkalium (Tschirch und Lüdy, Archiv d. Pharm. 1892) — eine sehr grofse Unbeständigkeit; schon nach geraumer Zeit, behufs Trocknen in den Exsiccator aufbewahrt, zersetzte es sich, gab an Alkohol wieder Alkali ab und färbte ersteren dunkelrot, indem sich das freigewordene Tannol löste. Auch war es nur trübe in Wasser löslich geworden.

Unter diesen Umständen mufste ich von einer quantitativen Kaliumbestimmung absehen.

Das Dracoresinotannol verbindet sich demnach schwer mit Kalium und nur zu der unbeständigen Verbindung $C_8H_9O \cdot OKa$.

8. Pyrogene Spaltung des Dracoresinotannols. Ich unterwarf ungefähr 300 g derselbe der trockenen Destillation und erhitzte solange, bis eine völlig schwarze Kohle restierte und keine Flüssigkeit mehr überging. Das Re-

sultat war ein stark aromatisch riechendes, dunkel gefärbtes Destillat, welches sich in eine leichtere und schwerere Flüssigkeit trennte. Um nun die Phenole von den Kohlenwasserstoffen zu trennen, löste ich das ganze Destillationsprodukt in Aether und schüttelte mit wässriger Kalilauge aus. Aus letzterer schied ich die Phenole mit Säure ab, schüttelte wieder mit Aether aus und stellte zur Krystallisation bei Seite.

a) Kohlenwasserstoffe:

Die völlig vom Aether befreiten Kohlenwasserstoffe unterwarf ich der fraktionierten Destillation und erhielt folgende Fraktionen:

1. 80—100° helle Flüssigkeit, benzolähnlich riechend,
2. 100—120° " "
3. 140—150° etwas gefärbte Flüssigkeit,
4. 200—220° dunkel gefärbte, dicke Oeltropfen.

Untersuchung von Fraktion 1: Dieselbe konnte Benzol (80°) enthalten und wurde mit Salpetersäure erwärmt. Es trat sofort eine heftige Reaktion ein unter Abscheidung eines Oeles, welches stark nach Bittermandelöl roch und Nitrobenzol war. Fraktion 1 enthielt also: Benzol C_6H_6.

Untersuchung von Fraktion 2: Diesselbe konnte Toluol (110°) enthalten und versuchte ich zum Nachweis desselben die Oxydation zu Benzoesäure. Ich löste zu diesem Zwecke Kaliumbichromat in Wasser, fügte die Hälfte von Fraktion 2 hinzu, schüttelte im Scheidetrichter tüchtig um und fügte allmählich konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Nach 12 Stunden war die Chromsäure zur grünen Chromoverbindung reduziert worden und auf der Flüssigkeit schwamm ein Krystallbrei. Ich schüttelte mit Aether aus, verdampfte diese Lösung und nahm mit heißem Wasser auf. Auf diese Weise resultierte die Benzoesäure in völlig weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 120° (unkorr.) Fraktion 2 enthielt also: Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$.

Untersuchung von Fraktion 3: Dieselbe konnte Styrol, resp. Metastyrol (146°) und Phenylacetylen (142°) enthalten. Um ersteres nachzuweisen, fraktionierte ich nochmals sorgfältigst, um jede Spur Toluol zu entfernen und oxydierte wiederum mit Chromsäure. Auch diesmal erhielt ich Benzoesäure und zwar, der Menge nach zu schließen, nicht von eventuell noch vorhandenen Toluolresten herrührend, sondern von Styrol. Ich glaube deshalb auf Styrol

schliefsen zu dürfen. Um Phenylacetylen nachzuweisen, löste ich den Rest der Fraktion 3 in Schwefelsäure, liefs mehrere Stunden stehen und versetzte die Lösung mit viel Wasser. Schon nach kurzer Zeit trat der charakteristische Acetophenongeruch: $C_6H_5 - CO - CH_3$ auf. Fraktion 3 enthielt also wahrscheinlich: Styrol $C_6H_5 \cdot HC = CH_2$ und Phenylacetylen $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$.

Untersuchung von Fraktion 4: Dieselbe roch intensiv nach Kreosot, und die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung.

Da das Kreosot resp. seine beiden Hauptbestandteile: Guajacol als der Monomethyläther des Brenzcatechins $C_6H_4O.CH_3.OH$ und Kreosol als der Monomethylther des Homobrenzcatechins: $C_6H_3.CH_3.OCH_3.OH$ diese Farbenreaktion geben und der Geruch deutlich auf Kreosots deutete, so ist die Anwesenheit der beiden obengenannten Monomethylester in Fraktion 4 wahrscheinlich. Fraktion 4 enthielt also wahrscheinlich Guajacol $C_6H_4\langle^{OCH_3}_{OH}$ und Kreosol $C_6H_3CH_3\langle^{OCH_3}_{OH}$

b) Phenole. Aus der ätherischen Lösung der Phenole war unterdessen ein Krystallbrei von braungefärbten Krystallen — soviel ich mit der Lupe sehen konnte von verschiedenen Krystallformen — abgeschieden worden. Vorproben ergaben, dafs ein Teil der wässerigen Lösung durch Bleiacetat gefällt wurde, ein anderer Teil in Lösung blieb. Ich zog zur Trennung die braunrote krystallinische Masse mit heifsem Wasser aus und versetzte mit Bleiacetatlösung. Die Fällung filtrierte ich ab, suspendierte sie in Wasser und zersetzte sie unter Schütteln im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure Nach einstündigem Stehen hatte sich das Bleisulfat abgesetzt und konnte gut von demselben abfiltriert werden. Das Filtrat engte ich ein und überliefs es der Krystallisation. Ich erhielt fast weifse Nädelchen, die sich an der Luft beim Trocknen bräunlich färbten und den Schmelzpunkt 128° zeigten. Eisenchlorid gab eine rote Färbung, Ferrosulfat nur eine Trübung, beide gemischt eine dunkelblaue Farbe. Es sind dieser Schmelzpunkt, die Fällbarkeit durch Bleiacetat und die Eisensalzreaktionen charakteristisch für Pyrogallol. Aufserdem gab die alkoholische Lösung dieser Ksystalle durch Einleiten von Sauerstoff sofort Braunfärbung. Der Bleiacetatniederschlag enthielt also Pyrogallol: $C_6H_3(OH)_3$.

Die vom Bleiacetatniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit engte ich ein und überliefs sie der Krystallisation. Auch hier erhielt ich Krystallnadeln, welche aber den Schmelzpunkt 117° zeigten und somit auf Resorcin hinwiesen, und das umsomehr, als Resorcin durch Bleiacetat nicht gefällt wird. Die wässerige Lösung einiger Krystalle wurde mit Bromwasser versetzt, wodurch eine Fällung eintrat. Einige andere Krystalle erwärmte ich mit Phtalsäureanhydrid und erhielt die Farbstoffreaktion des Fluoresceïns. Ebenso wurde durch salpetrige Säure, nach 12 stündigem Stehenlassen und Zusatz einer geringen Menge Ammoniak eine stabile blaue Färbe erzeugt. Die Reaktionen beweisen zur Genüge, dafs der Körper *Resorcin* war. Die von den Resorcin-Krystallen abgegossene Lauge schüttelte ich mit Aether aus und konstatierte beim Verdampfen desselben den Geruch von *Essigsäure*. Die von der Aetherausschüttelung zurückgebliebene Flüssigkeit roch stark phenolartig, wie rohe Karbolsäure und war noch gelb gefärbt. Ich entfärbte sie durch Digerieren mit Tierkohle und erhielt ein fast farbloses Filtrat, welches schwach nach reiner Karbolsäure, ähnlich wie Karbolwasser roch. Ich identificierte das Phenol folgendermafsen: Eisenchlorid gab eine violette Farbe, die auf Zusatz von Glycerin verschwand. Bromwasser gab eine hellgelbliche Fällung. Beim Schichten der wässrigen Lösung mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure trat eine rote Zone auf. Mit Bromwasser und vorsichtig mit Ammoniak versetzt, gab die wässerige Lösung eine Blaufärbung, die durch Säuren in rot überging. Somit war auch *Phenol* erwiesen.

Die vom Bleiacetat *nicht* gefällte Lösung enthielt also: *Resorcin* $C_6H_4(OH)^2$, *Phenol* $C_6H_5.OH$, *Essigsäure* CH_3COOH.

Noch sei erwähnt, dafs die wässerige Lösung auch mit Vanillin und Salzsäure eine Rotfärbung gab, was auf Spuren von *Phloroglucin* deutet.

Die pyrogene Spaltung von Dracoresinotannol ergab also:

Kohlenwasserstoffe.	*Phenole:*
Benzol C_6H_6	Phenol C_6H_5OH,
Toluol $C_6H_5CH_3$	Resorcin $C_6H_4(OH)_2$,
Styrol $C_6H_5HC = CH_2$	Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$,
Phenylacetylen $C_6H_5.C \equiv CH$.	Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$.
	Essigsäure CH_3COOH
	Kreosot (?)

Da diese Körper auch zum Teil bei der trockenen Destillation von Drachenblut gewonnen wurden, (vergl. Einleitung), so ist mit

obigem Versuch bewiesen, daſs sie ihre Entstehung dem Resinotannol verdanken.

III. Die bei der Verseifung erhaltenen flüchtigen Körper: Bei der Verseifung des reinen roten Harzes, welches erstens Benzoesäure und zweitens Dracoresinotannol gegeben hatte, also Benzoesäuredracoresinotannolester $C_6H_5.COO\,C_8H_9O$ enthalten muſs, gingen von Anfang der Verseifung an mit den Wasserdämpfen rote Oeltropfen über, welche auf dem wässerigen Destillat schlieſslich als ölige Schicht schwammen. Diese roten Tropfen rochen sehr charakteristisch, ohne daſs ich den Geruch hätte bestimmt identifizieren können, und hörten auf überzugehen, als die Verseifung beendet war, also Benzoesäure nicht mehr abgespalten wurde. Ich schüttelte das wässerige Destillat mit Aether aus und erhielt einige Gramm einer schön riechenden roten Flüssigkeit. Ich verdanke es einer Anregung des früheren Assistenten des pharm. Instituts, Herrn Dr. O. Oesterle, daſs ich diesen ölartigen Körper auf ein Keton hin untersuchte. Beim Vergleich dieser Flüssigkeit trat nämlich eine auſserordentliche Aehnlichkeit mit Acetophenon $C_6H_5CO.CH_3$, welches sich unter dem Namen „Hypnon“ in konzentrierter Lösung als Schlafmittel im Handel befindet, zu Tage.

Ich unterwarf nun zuerst die ölige Flüssigkeit einer fraktionierten Destillation und bemerkte, daſs die bei weitem gröſsten Mengen bei 200° übergingen. Es resultierte eine völlig farblose Flüssigkeit, die intensiv nach Acetophenon roch, in Alkohol, Aether, Petroläther löslich und stickstofffrei war. Da das Acetophenon bei 200° siedet, so konnte diese Fraktion solches enthalten. Um dasselbe zu identifizieren und von den Verunreinigungen zu trennen, stellte ich das Acetophenonoxim $C_6H_5C.NOH.CH_3$ dar, indem ich diese Fraktion mit salzsaurem Hydroxylamin einige Stunden am Rückfluſskühler erwärmte. Schon aus der wässerigen Flüssigkeit krystallisierten lange, farblose Nadeln aus, welche in der Krystallform völlig verschieden vom salzsauren Hydroxylamin waren und in Wasser sich unlöslich erwiesen. Ich trennte nun im Scheidetrichter die wässerige Lösung von der obigen und den ausgeschiedenen Krystallen und schüttelte mit Petroläther aus. Die Lösung in Petroläther engte ich ein und stellte zur Krystallisation bei Seite. Schon am nächsten Tage hatten

sich prachtvolle lange Nadeln — von fast 3 cm Länge — abgeschieden.

Ich liefs vollständig auskrystallisieren und trocknete die Nadeln bis sie ganz weifs und rein geworden. Durch mehrfaches Umkrystallisieren wurden alle Spuren einer Verunreinigung entfernt und zeigte das Produkt starken Stickstoffgehalt. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag bei 59°, was für das Hypnonoxim resp. Acetophenonoxim $C_6H_5C.NOH.CH_3$ stimmt.

Da ich es vorzog, das Oxim wieder zu zersetzen und das stickstofffreie Acetophenon der Elementaranalyse zu unterwerfen, so erwärmte ich das Oxim einige Zeit mit verdünnter Säure und liefs ruhig einige Tage stehen. Währenddessen hatte sich das regenerierte Acetophenon in obiger Schicht auf der Flüssigkeit gesammelt. Ich trennte im Scheidetrichter und fraktionierte das obige Produkt genau bei 200°. Es resultierte wiederum eine helle farblose Flüssigkeit, die intensiv nach Acetophenon roch und nun der Verbrennung unterworfen wurde. Die erhaltene Flüssigkeit war N frei.

A. Elementaranalyse der Acetophenons: Dieselbe ergab im Röhrchen verbrannt über Kupferoxyd folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_5CO.CH_3$:
C	79,80	80,0
H	6,70	6,6
O	13,50	13,33

Diese Werte stimmen für Acetophenon und hatte sich thatsächlich bei der Verseifung flüchtiges Keton gebildet. Die ölige mit den Wasserdämpfen übergehende Flüssigkeit ist demnach: Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$

B. Die Entstehung des Acetophenons: Ehe ich zur Diskussion der Frage, wie sich das Acetophenon aus dem roten Harz bildet, übergehe, mufs ich vorher einige Thatsachen anführen, welche für diese Diskussion von grundlegender Bedeutung sind:

I. Acetophenon tritt nur auf bei der Verseifung mit *wässerigem* Kali.

II. Acetophenon tritt nicht auf bei der Verseifung mit *alkoholischem* Kali.

III. In beiden Fällen resultiert Benzoesäure und Dracoresinotannol.

IV. Nach dem Ausfällen des Resinotannols und Entfernen der Benzoesäure mit Petroläther, konnte ich nach Eindampfen der wässerigen Flüssigkeit, wie sie bei der Verseifung mit wässerigem Kali resultierte, Spuren von Essigsäure nachweisen.

Die bei der alkoholischen Verseifung resultierende Flüssigkeit gab nach Abzug des Weingeistes gleichfalls und zwar stärkere Essigsäurereaktion.

V. Das sumatranische Drachenblut enthält keine Zimtsäure (vergl. sub Benzoesäure), auch keine Oxysäuren, wie sie beispielsweise im Acaroidharz: Zimtsäure und Oxyzimtsäure (Cumarsäure), nebeneinander vorkommen.

Aus den sub I und II angeführten Thatsachen schloſs ich, daſs eine Verbindung im roten Harz vorhanden sein müſste oder gebildet würde, welche ähnlich dem Acetessigester eine „Keton-" Spaltung mit wässerigem Kali und eine „Säure" Spaltung mit alkoholischem Kali erleiden könne.

Da ich Benzoesäure und (nach sub IV. erwähnter Untersuchung) bei der wässerigen Verseifung nur Spuren, bei der alkoholischen Verseifung hingegen deutliche Essigsäurereaktion erhalten hatte, so lag die Vermutung nahe, daſs eine der Acetessigsäure analoge Verbindung, die Benzoylessigsäure, resp. deren Dracoresinotannolester vorliege. Die erhaltenen Thatsachen sprechen dafür. Sie zeigen eine analoge „Keton-" und „Säure"Spaltung des Benzoylessigsäureesters, wie der Acetessigester.

Der Benzoylessigsäure kommt die Formel zu:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . COOH.$$

Ihrem Resinotannolester die Formel:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . COO\,C_8H_9O.$$

Die Spaltung mit wässrigem Kali läſst Acetophenon, Kohlensäure und Alkohol erwarten, diejenige mit alkoholischem Kali Benzoesäure, Essigsäure und Alkohol, wie folgende Formeln zeigen:

Ketonspaltung.

$$C_6H_5CO \cdot CH_2 \,\vdots\, \cdot COO\,C_8H_9O + \begin{matrix} H \\ O \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + CO_2 + C_8H_9O \cdot OH$$

Benzoylessigsäuredracoresinotannolester in Acetophenon + Kohlensäure + Dracoresinotannol.

Säurespaltung.

$$
\begin{array}{l|l}
C_6H_5\underset{H}{_}CO & CH_3 \cdot \underset{H}{C}OO\,C_8H_9O \\
+\;O & +\;O \quad = \; C_6H_5COOH + CH_3COOH + C_8H_9O.OH \\
H & H \qquad\qquad \text{Benzoesäure.} \quad \text{Essigsäure.} \quad \text{Resinotannol.}
\end{array}
$$

Diese Produkte wurden bei der wässerigen und alkoholischen Verseifung nach den sub I—IV beschriebenen Resultaten thatsächlich erhalten. Die wässerige Verseifung gab nur noch Spuren der zur Bildung von Acetophenon verwandten Essigsäure, die alkoholische Verseifung hingegen deutliche Essigsäurereaktion, das Reaktionsprodukt der „Säure“spaltung.

Geht man nun wieder, die Analoga mit dem Acetessigester verfolgend, einen Schritt weiter und setzt an Stelle der „Keton“-Formel die „Enol“Formel, so gelangt man zu einer sehr interessanten Beziehung zur Zimtsäure:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2\,COO\,R$, der Acetessigester ist als β, oder 1 : 3

$$\underset{3}{\beta} \quad \underset{2}{a} \quad \underset{1}{|}$$

Ketonsäure tautomerisationsfähig, d. h. die Ketonsäure geht durch Wanderung des labilen Wasserstoffs in eine ungesättigte Alkoholsäure über, erstere Form ist die „Keton“Formel, letztere die „Enol“ Formel. Beim Natracetessigester ist es bekanntlich noch unentschiede ob er Keton- oder Enolformel hat:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2\,COO\,R$	$CH_3 \cdot C.OH : CH.COO\,R$
Acetessigester: „Keton“ Formel.	Acetessigester: „Enol“Formel

Da die von mir angenommene Benzoylessigsäure, resp. deren Tannolester eine β oder 1 : 3 Ketonsäure ist, so ist sie ebenfalls tautomerisationsfähig, wie folgendes Schema zeigt:

$C_6H_5CO.CH_2.COO\,C_8H_9O$

Benzoylessigsäuredracoresinotannolester

„Keton“ - Formel.

$C_6H_5.COH = CH.COO\,C_8H_9O$

Benzoylessigsäuredracoresinotannolester

„Enol“ - Formel.

Es ist nun interessant zu sehen, dafs man bei dieser „Enol“-Formel eine Zimtsäure, und zwar eine im aliphatischen Rest hydroxylierte Zimtsäure vor sich hat.

Während die Oxyzimtsäure-(Cumarsäure) kernhydroxyliert ist ist die Oxydation bei dieser Verbindung in der Seitenkette erfolgt,

und eine „Phenyl-β-monoxyacrylsäure" resp. deren Ester gebildet worden. $C_6 H_5 . C . OH = CH . COOH . (R)$.

Wie schon sub IV erwähnt, konnte ich keine Zimtsäure im sumatranischen Drachenblut nachweisen, während frühere Forscher (vergl. Einleitung) dieselbe teils fanden, teils nicht finden konnten, die Ansichten also geteilt waren. Nimmt man an, daſs in der Droge je nach den äuſseren Verhältnissen — wie bei den meisten Harzen an der Luft eine Veränderung, meist eine Oxydation stattfindet — auch eine Oxydation der ursprünglich vorhandenen Zimtsäure im Drachenblut vor sich geht, so erklärt sich auch die verschiedene Ansicht der Forscher: Die einen hatten eine Droge vor sich, bei der die Oxydation noch nicht erfolgt war, erhielten also Zimtsäurereaktion, die anderen hatten eine Droge vor sich, bei welcher die Oxydation schon erfolgt war, erhielten also keine Zimtsäure. Dieser Fall läge auch beim sumatranischen Drachenblut vor. Ich hatte Zimtsäure nicht gefunden, erhielt aber Acetophenon, und das macht meine Vermutung wahrscheinlich, daſs sich die ursprünglich vorhandene Zimtsäure oxydiert hatte und bei der Behandlung mit wässrigem Kali als tautomere Verbindung: „Benzoylessigsäure" auftrat und dann Acetophenon lieferte.

Eine weitere Anschauung über das Entstehen des Acetophenons wäre die, daſs sich Essigsäure abspaltete zugleich mit Benzoesäure, und diese beiden in statu nascendi sich zu Benzoylessigsäure vereinigten. Die Abspaltung von Essigsäure gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daſs bei der Verseifung anderer Drogen, z. B. von Galbanum, auch Fettsäuren in geringer Menge erhalten wurden. (Tschirch und Conrady, Arch. d. Pharm. 1893.) Weiterhin spricht dafür, daſs die Acetophenonbildung am Anfang der Verseifung beginnt und mit Ende derselben aufhört.

Ein analog ausgeführter Versuch durch Einleiten von Wasserdämpfen in eine alkalische Lösung von einem Essigsäureester und einem Benzoesäureester ergab keine Spur Acetophenon.

Es erscheint mir diese Anschauung deshalb unhaltbar, und fielen bei dieser auch die interessanten Beziehungen zur Zimtsäure weg.

Eine weitere Frage ist nun die: Ist die ganze Menge des reinen roten Harzes der Dracoresinotannolester der aus der Phenyl-

β-acrylsäure durch tautomere Umlagerung entstehenden Benzoylessigsäure oder ist auch Benzoesäureresinotannolester vorhanden?

Wäre die ganze Menge des roten Harzes Benzoylessigsäureester, so dürften außer Kohlensäure, Acetophenon und Resinotannol keine anderen Produkte auftreten. Der Berechnung nach liefern außerdem 100 g des Benzoylessigesters rund 40 g Acetophenon. Ich erhielt aus 400 g reinem Harz nur einige Gramm Acetophenon und außerdem die nicht zur Spaltung gehörige Benzoesäure. Es muß also eine sehr geringe Menge Benzoylessigsäure vorhanden sein und außerdem Benzoesäuredracoresinotannolester, welcher die auftretende Benzoesäure abspaltet. Daß Acetophenon zu Benzoesäure oxydiert würde, und die erhaltene Säure auf Rechnung einer Acetophenonoxydation zu setzen wäre, ist schon durch die geringe Menge Essigsäure widerlegt, welche neben der Benzoesäure bei der „Säure“-Spaltung mit alkoholischem Kali auftritt. Der Berechnung nach müßten 100 g Benzoylessigsäure bei der Säurespaltung ca. 20 g Essigsäure liefern, es wurden aber nur sehr geringe Mengen erhalten, woraus sich ergiebt, daß nur eine sehr kleine Menge Benzoylessigsäure vorhanden ist und die Benzoesäure, welche nebenbei bei der Ketonspaltung auftritt, ebenso wie die große Menge Benzoesäure, welche bei der Säurespaltung erhalten wird, auf Kosten eines in größerer Menge im roten Harz gebildeten Benzoesäuredracoresinotannolesters zu setzen ist.

Es besteht demnach das reine rote Harz des Drachenblutes wahrscheinlich aus der in sehr geringer Menge vorhandenen Oxyzimtsäure, welche durch Umlagerung in Benzoylessigsäure, resp. den Dracoresinotannolester übergeht und zur größten Menge aus dem Dracoresinotannolester der Benzoesäure.

Folgende 3 Phasen würden wahrscheinlich bei der „wässrigen“ Verseifung stattfinden:

I. Umlagerung der Oxyzimtsäure: Phenyl-β-oxyacrylsäure in die tautomere Benzoylessigsäure, resp. deren Dracoresinotannolester:

$$C_6H_5C.OH = CH.COO\,C_8H_9O - C_6H_5.CO - CH_2COO\,C_8H_9O.$$

Enol-Formel, Keton-Formel.

II. Ketonspaltung des Benzoylessigsäuredracoresinotannolesters:

$$C_6H_5COCH_2 \vdots COOC_8H_9O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}O = \begin{matrix}C_6H_5\\ | \\ CO\\ | \\ CH_3\end{matrix} + CO_2 + C_8H_9O.OH$$

Acetophenon + Kohlens. + Resinotannol.

III. Verseifung des Benzoesäuredracoresinotannolesters:

$$C_6H_5COO.C_8H_9O + KOH = C_6H_5COOKa + C_8H_9O.OKa.$$

Benzoesaures Kali, Resinotannol-kalium.

Bei der Verseifung des roten Harzes mit alkoholischem Kali würden sich die Reaktionen I. und III. wiederholen, nur II. würde sich anders gestalten, da Säurespaltung eintritt:

$$C_6H_5CO \vdots CH_2 \quad COOC_8H_9O + \begin{matrix}H\\HO\end{matrix} \vdots + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}O = C_6H_5.COOH + CH_3.COOH + C_8H_9O.OH$$

Benzoesäure Essigsäure Resinotannol.

Das reine rote Harz des Drachenblutes besteht also aus:

Benzoesäuredracoresinotannolester

$C_6H_5COOC_8H_9O$ und

Benzoylessigsäuredracoresinotannolester

$C_6H_5CO.CH_2COOC_8H_9O$.

Letzterer ist wahrscheinlich in der Form der Oxyzimtsäure vorhanden:

Phenyl-β-Monooxyacrylsäuredracoresinotannolester $= C_6H_5.C.OH = CH.COOC_8H_9O$.

Durch die Güte des Herrn Prof. Schär-Straßburg erhielt ich zur nachträglichen Untersuchung noch 3 Proben von Drachenblutsorten leider in so geringen Mengen, daß ich nur einige Reaktionen ausführen konnte. Es waren folgende 3 Sorten:

1. Palmendrachenblut aus Banejrmasin (Borneo),
2. Socotrinisches Drachenblut sogen. vera von Dracaena Ombet et Kotschy,
3. Socotrinisches Drachenblut sicut dicta von Dracaena Chizantha B.

Ich verseifte die 3 Sorten und versuchte Zimtsäure nachzuweisen, was mir — bei der allerdings geringen Menge der Untersuchungsobjekte — nicht gelang. Hingegen gaben sie alle drei bei der Verseifung Benzoesäure. Um die Bildung von Acetophenon zu

beweisen, war wiederum die Menge nicht im Entferntesten ausreichend. Interessant war es mir aber, zu konstatieren, dafs die ätherische Lösung der 3 Sorten mit Alkohol versetzt einen Unterschied zeigte. Es gab nämlich nur das Palmendrachenblut aus Borneo die Dracoalbanfällung und scheint demnach der Gehalt an Dracoalban ein Charakteristikum des „Palmen“ - Drachenblutes zu sein.

Der ätherische Auszug des Drachenblutes enthält also 4 Körper: Dracoalban, Dracoresen und 2 Ester. Es gelang mir im weiteren Verlauf der Untersuchung auch aus von der Aetherbehandlung zurückgebliebenen Rückständen noch 2 Körper zu isolieren, welche nachfolgend beschrieben werden sollen:

V. Aetherunlösliches Harz aus den Rückständen.

Zur Herstellung desselben erschöpfte ich Drachenblut im Percolator solange mit Aether, bis der letztere gänzlich ungefärbt ablief, eine Manipulation, die ebenso viel Zeit, wie Aether beanspruchte. Die Rückstände zog ich mit siedendem Alkohol aus und gofs diese dunkelbraune Lösung in Aether ein. Hierbei schied sich ein dunkelbraunes Harz ab, welches in Aether völlig unlöslich war und mit demselben völlig von ätherlöslichen Anteilen befreit wurde. Getrocknet erhielt ich ein Harz als rötlich-braunes, amorphes Pulver, welches frei von Stickstoff und unorganischen Stoffen war. Den Schmelzpunkt konnte ich nicht bestimmen, da der Körper erst bei 240° erweichte und dann schwarz wurde, eine Beobachtung also unmöglich machte. Die Löslichkeit des Harzes ist folgende:

Aether	unlöslich	Toluol	unlöslich
Petroläther	„	Alkohol	löslich.
Essigäther	teilw. löslich	Methylalkohol	„
Eisessig	löslich	Amylalkohol	„
Kalilauge	„	CS_2	unlöslich
Benzol	teilw. unlöslich	Chloroform	löslich

Der Körper zeigte weder Gerbstoffreaktion, noch schmeckte er bitter, sodafs die Natur eines Gerbstoffes oder Bitterstoffes ausgeschlossen zu sein scheint. Ein Versuch mit wässeriger und alkolischer Lösung ergab eine klare Lösung, jedoch keine Spaltung. Mit Säure fiel das Harz unverändert aus der alkalischen Lösung.

Leider fehlte mir das Material, um eine Acetylierung und Elementaranalyse auszuführen, man erhält aus dem Drachenblut im günstigsten Falle nur 0,5 % Ausbeute an ätherunlöslichem Harz.

VI. Phlobaphene aus Drachenblut.

Unter dem Namen „Phlobaphene" im engeren Sinne hat bekanntlich Tschirch alle diejenigen pflanzlichen Produkte zusammengefaſst, welche als Oxydations- und Spaltungsprodukte von Gerbstoffen auftreten, meist durch rote oder braune Farbe ausgezeichnet sind und öfters bitteren Geschmack zeigen. Ich brauche nur an jene Produkte zu erinnern, welche in der Chinarinde, Zimtrinde, Thee, Kino u. s. w. als oxydierte Gerbstoffe das äuſsere Aussehen, nämlich die Farbe bedingen. (Vergl. auch Tschirch: Indische Nutz- und Heilpflanzen sub Thee, Chinarinde, Zimtrinde, Pfeffer etc.)

Auch aus Drachenblut erhält man solche Produkte. Zur Gewinnung desselben zog ich die Rückstände, welche völlig vom ätherunlöslichen Harz befreit waren, mit verdünnter Kalilauge, Ammoniak und Salzsäure aus. Der Auszug der letzteren war fast ungefärbt, lieſs beim Uebersättigen mit Lauge nur Spuren fallen und gab deutliche Oxalsäurereaktion (vergl. Einleitung sub Herberger).

Der ammoniakalische Auszug hingegen lieſs mit Säure ein dunkles Produkt fallen und zwar in voluminösen Flocken. Die Menge war augenscheinlich groſs, täuschte aber sehr, denn nach dem Auswaschen und Trocknen erhielt ich nur eine sehr geringe Menge Phlobaphene. Dieselben stellten ein glänzend schwarzes, amorphes, asche- und stickstofffreies Pulver dar und gaben mit Eisenchlorid intensive Gerbstoffreaktion und zwar einen schwarzblauen, voluminösen Niederschlag. Der Geschmack des Pulvers war zusammenziehend und etwas bitter. Ebenso lieferte auch nach dem Uebersättigen mit Säure der Auszug mit verdünnter Kalilauge Phlobaphene, jedoch ist das Arbeiten mit Kalilauge aus dem Grunde nicht anzuraten, weil die ganze Masse gallertartig erstarrt und ein Abfiltrieren unmöglich macht.

Die Rückstände selbst enthielten Pflanzenreste und viele der kleinen Deckschüppchen, welche die eiförmigen Früchte von Daemonorops Draco bedecken und zwischen denen das rote Harz herausdringt.

Resultate
der Untersuchung des Palmendrachenblutes.

Es wurden erhalten:

I. Dracoalban $C_{20}H_{40}O_4$

II. Draco resen $C_{20}H_{44}O_2$.

Derivate:

1. Trinitrodracoalban $C_{20}H_{37}O_4(NO_2)_3$
2. Triamidodracoalban $C_{20}H_{37}O_4(NH_2)_3$.

III. Benzoesäure dracoresinotannolester
$C_6H_5COO \cdot C_8H_9O$

Daraus:

1. Benzoesäure $C_6H_5 \cdot COOH$
2. Dracoresinotannol $C_8H_9O \cdot OH$.

IV. Benzoylessigsäuredracoresinotannolester
$C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_8H_9O$
oder: $C_6H_5C \cdot OH \cdot CH \cdot COO \cdot C_8H_9O$ (?)

Daraus:

1. Benzoesäure $C_6H_5 \cdot COOH$
2. Dracoresinotannol $C_8H_9O \cdot OH$
3. Essigsäure $CH_3 \cdot COOH$
4. Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$.

V. Aetherunlösliches Harz.

VI. Phlobaphene.

VII. Rückstände.

Die prozentische Zusammensetzung ist folgende:

	Proz.
1. Dracoalban	2,5
2. Dracoresen	13,58
3. rotes Harz, Estergemisch	56,86
4. Aetherunlösliches Harz	0,33
5. Phlobaphene	0,03
6. Pflanzliche Rückstände	18,40
7. Asche	8,30
	100,00

Ueber den Milchsaft von Antiaris toxicaria.

Von H. Kiliani.

(Eingegangen den 17. VI. 1896.)

Der Milchsaft des Upas-Baumes *(Antiaris toxicaria)* wird in Indien als „Jpooh" bezeichnet und zur Erzeugung eines höchst energisch wirkenden Pfeilgiftes verwendet. Derselbe war bisher nur dreimal Gegenstand einer chemischen Untersuchung.

Pelletier und Caventou[1]), welche den Saft offenbar in stark eingedicktem Zustande erhalten hatten, behandelten denselben zuerst mit Aether, wodurch eine (namentlich in der Wärme) äufserst elastische, kautschukähnliche Masse ausgezogen wurde; den in Aether unlöslichen Teil erhitzten sie mit Wasser, die erhaltene Lösung wurde zum Syrup. verdampft und dieser mit Alkohol versetzt. Der in letzterem lösliche Anteil des Materials zeigte bei Tierversuchen eine bedeutend stärkere Wirkung als der ursprüngliche Saft. Durch diese Beobachtung war der Weg vorgezeichnet, den man einzuschlagen hatte, um die giftige Substanz in reinem Zustande darzustellen.

Dies gelang sodann Mulder[1]). Er gewann das Antiarin in „schönen, silberweifsen, glänzenden Blättchen", deren Erweichungstemperatur und Krystallwassergehalt er ganz richtig bestimmte, während für Kohlenstoff und Wasserstoff nur annähernd zutreffende Werte von ihm erhalten wurden. Mulder beobachtete ferner, dafs das reine Antiarin durch Gerbsäure nicht gefällt wird. Seine Angaben betreffs der übrigen Bestandteile des Milchsaftes (Zucker, Gummi, Eiweifs, Harz und Wachs) sind vielfach verbesserungsbedürftig, zumeist aber erklärlich durch die mangelhaften Untersuchungsmethoden der damaligen Zeit.

De Vry und Ludwig[2]) endlich stellten fest, dafs die harzartigen Stoffe aus dem Milchsafte am besten durch „die leicht flüchtigen Produkte des Steinöls" entfernt werden und dafs sich in denselben neben Estern der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure eine leicht krystallisierende, nicht verseifbare Substanz, das „krystallisier-

[1]) Ann. chim. phys. II. 26. 57.
[1]) Pogg. Ann. (1838) 44. 414.
[2]) Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1868. Bd. 57. Abt. II. S. 56.

bare Antiarharz" vorfindet. Den genannten Forschern verdanken wir auch die wichtige Beobachtung, dafs das Antiarin stickstofffrei ist und in die Gruppe der Glycoside gehört. Die von ihnen mitgeteilten Analysen des Antiarins sind, wie ich später zeigen werde vollkommen richtig; eine Formel hatten jedoch de Vry und Ludwig nicht daraus abgeleitet.

Vor einem Jahre schrieb mir nun Herr Prof. Boehm in Leipzig, er habe von dem Reisenden Hrolf Vaughan Stevens den Milchsaft von 10 grofsen Antiarisbäumen, teils im eingedickten, teils im ursprünglichen Zustande, nur behufs Konservierung versetzt mit Methylalkohol, erhalten und wolle mir das gesamte Material zur Verfügung stellen. Diese seltene Gelegenheit ergriff ich sofort mit lebhafter Freude, und danke ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Boehm nochmals bestens für die freundliche Ueberlassung der wertvollen Sendung.

Diese umfafste

1. 8 grofse prismatische Blechkanister, welche verlötet waren und in Sägspähne eingebettet cylindrische verlötete Blechbüchsen enthielten, diese gefüllt mit stark eingedicktem Milchsafte von dünn salbenartiger Konsistenz im Gesamtgewichte von 23 Kilo;

2. einen Steinkrug mit der Aufschrift *„Ipooh Sap as from the tree"*, also gefüllt mit dem ursprünglichen Safte, welchem nur, ebenso wie dem Inhalte von 1., Methylalkohol beigefügt war, um ihn vor dem Verderben zu schützen; diese Portion Milchsaft wog 3,5 Kilo;

3. eine kleine Blechbüchse, in welcher sich ein Steinguttopf vorfand und in diesem das Harz, das sich beim Eindunsten des Saftes sub 1. abgeschieden hatte.

Der konzentrierte Saft war ganz dunkel, in dicker Schicht fast schwarz, der ursprüngliche Saft hingegen dünnflüssig und hellfarbig, nur milchartig trüb, von Farbe und Aussehen etwa wie eine Flüssigkeit, in welcher Schwefelmangan recht fein verteilt ist.

Es mag gleich hier hervorgehoben werden, dafs die Eindickung des Saftes mittels Sonnenwärme direkt im Urwalde, wie dies zum Zwecke des leichteren Transports von Stevens geschah, entschieden von nachteiligem Einflusse auf die Ausbeute an Antiarin ist und in Zukunft besser vermieden wird. Während ich nämlich aus

dem ganz dünnflüssigen Inhalte (3,5 kg) des Steinkruges mit Leichtigkeit 10,6 g rohe Antiarinkrystalle gewann, lieferten die in den Blechbüchsen übersandten, weit konzentrierteren 23 kg Saft trotz sorgfältigster Arbeit nur 39 g Glycosid. Nach dem ersteren Resultate hätte ich aber schon bei gleicher Konzentration der beiderlei Säfte nahezu 70 g und nach der Angabe von de Vry und Ludwig (4 Proz. der Trockensubstanz) sogar 148 g erhalten sollen, da sich in meinen 23 kg Saft 3,7 kg feste Stoffe befanden. In qualitativer Hinsicht zeigte sich dagegen, soweit die unten zu erwähnenden, genauer charakterisierten Bestandteile des Saftes in Frage kommen, kein Unterschied.

De Vry und Ludwig haben den Milchsaft möglichst weit eingedampft und den Rückstand zuerst mit Steinöl, dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Dieses Verfahren war bei den grofsen Massen, welche ich zu bewältigen hatte, schon deshalb nicht anwendbar, weil sich beim Eindampfen an der Oberfläche fortwährend eine Haut bildet, welche nur durch beständiges Umrühren mit der Hand in zweckentsprechender Weise beseitigt werden kann und so die ganze Operation zu einer höchst lästigen und langwierigen macht. Aufserdem bilden sich massenhaft feste Klumpen, die infolge ihres reichen Gehaltes an Harz nur mit gröfster Mühe zerkleinert werden können und, falls dies nicht geschieht, dem Eindringen der Lösungsmittel zu grofsen Widerstand entgegensetzen.

Weit besser gelingt die Verarbeitung gröfserer Mengen von Saft nach folgender Methode:

Man schüttelt den Saft zuerst 6 mal mit (ca. $^1/_8$ seines Volumens) Aether, wobei die Flaschen bis zum Stopfen mit Flüssigkeit gefüllt werden müssen, weil sonst die mitgeschüttelte Luft Emulsionsbildung verursacht. Der Aether (I) nimmt bei Einhaltung obiger Vorschrift bei weitem nicht alles Harz, wohl aber sämtliches Antiarol (d. i. ein bisher in diesem Rohmaterial nicht beobachteter Körper) auf. Nach dem Abheben der letzten Portion Aether wird die verbleibende wässerige Flüssigkeit, ohne den in ihr gelösten Aether vorher zu verjagen, mit dem gleichen Volumen 95 prozentigen Alkohols versetzt, wodurch ein äufserst voluminöser Niederschlag (II) entsteht, welcher sich selbst innerhalb 8 Tagen nicht absetzt, aber mittels grofser Nutschen leicht und rasch von der Lösung (III) getrennt werden

kann. Letztere wurde in Soxhlet's Vacuumapparat auf ein kleines Volumen gebracht und nochmals mit Alkohol gleicher Stärke gefällt; der hierdurch erzeugte Niederschlag (IV) legte sich leicht an der Glaswand fest. Nach abermaliger Destillation der abgegossenen Lösung im Vacuum erhält man beim Vermischen des verbleibenden dünnen Sirups mit absolutem Alkohol noch einen klebrigen Niederschlag (V); die hievon getrennte alkoholische Flüssigkeit, welche nur mehr ein kleines Volumen einnimmt, wird einfach verdampft und der Rückstand mäfsig mit Wasser verdünnt, worauf sich, namentlich in der Kälte, rasch die charakteristischen Krystalle des Antiarins (VI) bilden. Diese werden abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Die Mutterlaugen liefern bei entsprechender Wiederholung der Alkohol-Reinigung noch kleine Mengen des Glycosides, aber selbst bei monatelangem Stehen in starker Kälte keine andere krystallisierbare Substanz. Sie reduzieren wohl alkalische Kupferlösung, jedoch nur sehr schwach. Ihr Zuckergehalt, den Mulder vermutete, kann demnach nur ein sehr geringer sein.

Der besseren Uebersichtlichkeit wegen soll hier gleich die weitere Verarbeitung der nach obigem Verfahren gewonnenen Einzel-Fraktionen beschrieben werden; daran möge sich schliefslich die Charakterisierung der aufgefundenen chemischen Individuen anreihen.

Aetherische Lösung I.

Dieselbe wird beim Abdestillieren des Aethers bald trüb und setzt allmählich eine dicke, zähklebrige Harzmasse (I a) ab. Ueber dieser sammelt sich nach gänzlicher Entfernung des Aethers bei ruhigem Stehenlassen eine rot gefärbte, wässerig-alkoholische Schicht, welche von dem Harze abgegossen wird unter Nachspülen mit 50 prozentigem Alkohol; dieselbe enthält das Antiarol. Sie liefert bei freiwilliger Verdunstung ziemlich viel spiefsige, auch dolch- und schwertförmige Krystallaggregate, zunächst überzogen von dunkelroter schmieriger Verunreinigung. Durch Absaugen, Waschen mit möglichst wenig 30 prozentigem Alkohol und Trockenpressen werden die Krystalle schon ziemlich entfärbt. Löst man sie hierauf in der 30 fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers, erhitzt noch einige Minuten mit Blutkohle und filtriert möglichst heifs, so scheiden sich aus dem Filtrate sofort massenhaft prächtige weifse Nadeln und

Blätter von reinem Antiarol aus. Die Mutterlaugen liefern beim Verdampfen noch etwas Krystalle, aber relativ wenig.

Die Harzmasse Ia wird, lediglich um sie von dem anhaftenden Wasser zu befreien, wiederholt mit kleinen Mengen absoluten Alkohols erhitzt und dieser, sobald er klar geworden ist, weggegossen. Hierauf befestigt man den das Harz enthaltenden Kolben mit schräg nach abwärts gerichtetem Halse in einem Statife und läfst so den Rest des Alkohols verdunsten. Dann löst sich das Harz sehr leicht in Petroleumäther. Nun wird fraktioniert mit absolutem Alkohol gefällt. Zuerst entstehen klebrige Niederschläge, die sich bei gutem Verschlusse des Gefäfses ziemlich rasch absetzen. Die so gereinigten Lösungen liefern auf weiteren Zusatz von absolutem Alkohol anfangs pulverige Ausscheidungen and endlich mehr oder minder schön ausgebildete Warzen des schon von de Vry und Ludwig beobachteten krystallisierten Antiarharzes. Dieses löst man in wenig Petroleumäther und fügt ebensoviel absoluten Alkohol hinzu. Die neuerdings, innerhalb mehrerer Stunden erscheinenden Krystalle welche immer noch mit hartnäckig anhaftender stickstoffhaltiger Substanz verunreinigt sind, werden zum Schlusse in kochendem absolutem Alkohol gelöst und darauf beim Erkalten als schöne, lange, stark glänzende Nadeln gewonnen.

Die erwähnten klebrigen Harze wurden vorläufig nicht näher untersucht.

Niederschlag II.

Dieser Niederschlag wird von der Nutsche in flache Porzellanschalen gebracht, hier möglichst ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten an der Luft getrocknet. Er bildet dann schwarze, glänzende Klumpen. Diese werden so gut, als dies bei der Zähigkeit des Materials möglich ist, zerkleinert, in einem Extraktionsapparate mit Petroläther ausgezogen, bis die Hauptmasse des Harzes entfernt ist, hierauf wieder an der Luft getrocknet, feiner zerrieben und nochmals mit Petroläther behandelt, wodurch endlich sämtliches Harz beseitigt wird. Letzteres ist identisch mit dem Harze Ia und direkt mit diesem zu vereinigen. Der im Petroläther unlösliche Anteil des Niederschlages II erscheint jetzt als matte, dunkelbraune, leicht zerreibliche Masse; er enthält noch kleine Mengen von

Antiarin, welche bei der Kostbarkeit des Materials nicht verloren gehen dürfen. Man gewinnt sie am besten, indem man die fein gepulverte Masse in einer Flasche mit dem gleichen Gewichte 85 procentigen Alkohols übergießt und ca. 48 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen läßt. Absoluter Alkohol darf hierzu nicht genommen werden, weil er wegen der Unlöslichkeit der Hauptmasse diese viel zu wenig durchdringt; 50 prozentiger Alkohol aber, welcher hier das Antiarin am vollständigsten aufnehmen würde, veranlaßt schon Teigbildung und erschwert dadurch die Trennung der Lösung vom Rückstande.

Die leicht abzunutschende 85 prozentig-alkoholische Lösung wird auf Antiarin genau ebenso verarbeitet, wie die Lösung III.

Niederschlag IV und V.

Löst man IV und V in Wasser und sättigt die mäßig verdünnte Flüssigkeit mit Alkohol, so bilden sich beim Stehenlassen im verschlossenen Kolben Krusten von derben Krystallen, bestehend aus Kalisalpeter, der im Milchsafte in großen Mengen vorkommt. Zur Identifizierung habe ich außer den bekannten qualitativen Reaktionen auch noch eine Kaliumbestimmung ausgeführt:

0,3748 g lufttrockener Krystalle ergaben 0,908 g $PtCl_6K_2$ entsprechend 38,98 Proz. K; ber. 38,61 Proz.

Höchstwahrscheinlich hat schon Mulder den Salpeter im Safte gefunden, aber falsch gedeutet; es wird dies nämlich der vermeintliche „Zucker" gewesen sein, welchen er durch Fällung der wässerigen Antiarin-Mutterlaugen mit Alkohol als „Krystall-Präzipitat" erhielt, natürlich verunreinigt durch schmierige Stoffe; seine ganze Beschreibung läßt diese Vermutung als sehr berechtigt erscheinen.

Antiarol.

Das im kalten Wasser sehr schwer lösliche Antiarol wird von 30 Teilen kochenden Wassers leicht aufgenommen und krystallisiert beim Erkalten zum größten Teile wieder aus, teils in langen Nadeln, teils in quadratischen oder rhombischen Blättern. Beide Arten von Krystallen zeigen den gleichen Schmelzpunkt 146°. Eine Lösung der Substanz in 100 Teilen kochenden Wassers bleibt nach der Abkühlung klar. Antiarol ist in Alkohol leicht, in reinem Aether

schwer löslich. Mit stark verdünntem Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung eine schwache gelbgrüne Färbung. Eisenhaltige Schwefelsäure,[1]) mit Antiarol versetzt, färbt sich langsam weinrot.

Die Substanz reagiert neutral; sie hat die Formel $C_9H_{12}O_4$ und ist identisch mit dem von Will[2]) beschriebenen 1, 2, 3 — Trimethyläther des 1, 2, 3, 5 — Phentetrols.

0,2284 g vacuumtrockener Substanz gaben 0,4922 g CO_2 und 0,1356 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_4$	Gefunden:
C	58,69	58,77
H	6,52	6,60

0,2731 g lieferten bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel[3]) 1,022 g J Ag.

	Ber. für 3 OCH_3:	Gefunden:	Ber. für 2 OCH_3:
J Ag	1,042	1,022	0,6952

Das Antiarol[4]) wird in wässeriger Lösung (1 : 100) durch Beckmann-Baeyer's Chromsäuremischung unter Abspaltung einer Methylgruppe rasch und leicht oxydiert zu dem prächtig (namentlich aus essigsaurer Lösung) krystallisierenden Dimethoxychinon $C_8H_8O_4$, welches A. W. Hofmann[5]), Will[6]) und Schlör[7]) dargestellt haben. Dasselbe beginnt schon gegen 200° zu sublimieren, schmilzt aber erst bei 249°.

0,1631 g Chinon lieferten 0,3426 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_8O_4$:	Gefunden:
C	57,14	57,29
H	4,76	5,21

Aus den citierten Arbeiten von Will und Schlör ergiebt sich für das Antiarol zweifellos die Konstitution



1) Archiv d. Pharm. 234, Heft 4.

2) Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 612.

3) Monatshefte 6. 989.

4) Wenn ich hier für einen längst bekannten Körper einen neuen Namen benutze, so geschieht dies lediglich, weil dieser den Vorzug der Kürze besitzt.

5) Ber. d. d. chem. Ges. XI. 332.

6) Ebenda XXI. 608. 2020.

7) Ueber einige Derivate des Pyrogallussäuretrimethyläthers. Dissertation. Berlin 1889

Antiarol ist also auch nahe verwandt mit dem Iretol von de Laire und Tiemann[1]):

```
            COH
           /   \
       HC /     \ COH
         |       |
         |       |
      HOC \     / COH
           \   /
           COCH3
```

Im Gegensatze zum Iretol wird aber das Antiarol durch Natriumamalgam in wässeriger (nicht neutral gehaltener) Lösung (1 : 20) wenigstens innerhalb 8 Stunden nicht verändert; die Lösung bleibt ganz farblos und beim Ansäuern scheidet sich das Antiarol quantitativ wieder aus.

Noch nicht bekannt dürfte das von mir dargestellte Monobenzoylantiarol sein. Man erhält es leicht nach der Methode von Baumann-Schotten. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, hieraus sehr rasch in stark glänzenden Nadeln oder kleinen Prismen krystallisierend. Schmelzpunkt 117°.

0,1862 g vacuumtrockene Substanz gaben 0,4551 g CO_2 und 0,0987 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{11}O_4(C_6H_5CO)$:		Gefunden:
C	66,66	66,66
H	5,55	5,89

Krystallisiertes Antiarharz.

Dasselbe scheidet sich, sobald es genügend gereinigt wurde, aus kochend gesättigter absolut alkoholischer Lösung oder auch beim Vermischen seiner Lösung in Petroläther mit absolutem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 173,5° aus, sehr leicht löslich in Aether und in Petroläther, wenig in absolutem Alkohol, kaum löslich in wässerigem Weingeist. Auch Eisessig vermag nur wenig aufzunehmen. Von Chromsäure sowie von konz. Salzsäure wird es anscheinend selbst beim Kochen nicht angegriffen; heiße konz. Salpetersäure wirkt kräftig oxydierend, veranlaßt aber reichliche Harzbildung. Erhitzen mit Zinkstaub führt zur Entwickelung von schweren, terpenartig riechenden Dämpfen. Eine Benzoylver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXVI. 2027.

bindung darzustellen, gelang (wenigstens nach der Methode Baumann-Schotten) nicht.

Die völlig reine Substanz ist frei von Stickstoff; bei den von Herrn Dr. Munkert ausgeführten Analysen solchen Materials wurden etwas andere Zahlen erhalten als de Vry und Ludwig fanden:

I. 0,1848 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0,575 g CO_2 und 0,1747 g H_2O.

II. 0,159 g gaben 0,4935 g CO_2 und 0,1523 g H_2O.

	Gefunden: I.	II.	de Vry und Ludwig Mittel:
C	84,86	84,65	83,86
H	10,50	10,64	11,88

Die Zahlen unter I und II würden die Formel $C_{24}H_{38}O$ ergeben (ber. 84,70 Proz. C, 10,59 Proz. H), welche selbstverständlich noch anderweitiger Stütze bedarf.

Von dem Harze besitze ich einen größeren Vorrat, der einer späteren Arbeit als Unterlage dienen soll.

Antiarin.

Das rohe Glycosid kann sehr leicht mittels kochenden Wassers umkrystallisiert und dabei durch Blutkohle gereinigt werden. Es scheidet sich zumeist in rautenförmigen Blättern ab; manchmal sind zwei Ecken davon abgestumpft, so daſs sechsseitige Blätter entstehen; bei langsamer Krystallisation bilden sich auch relativ groſse, beiderseitig zugespitzte Tafeln. Wer einmal eine Krystallisation von Antiarin unter dem Mikroskope gesehen hat, wird den Körper, auch wenn er nur in Spuren vorliegt, leicht wiedererkennen; denn die Form der Abscheidung ist eine höchst charakteristische.

Antiarin besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; es beginnt bei 220° zu erweichen, ist aber erst bei 225° ganz geschmolzen. Das lufttrockene Glycosid hat die Formel $C_{27}H_{42}O_{10} + 4\ H_2O$:

I. 1,213 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° sehr rasch 0,1436 g H_2O.

II. 0,5075 g ebenso 0.0597 g H_2O.

III. 0,212 g wasserfreie Substanz lieferten 0,4782 g CO_2 und 0,1516 g H_2O.

IV. 0,1366 g ebenso 0,3076 g CO_2 und 0,1004 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
H_2O	12,04	11,84	11,76	—	—
C	61,59	—	—	61,52	61,41
H	7,98	—	—	7,94	8,16

de Vry und Ludwig fanden im Mittel 61,23 Proz. C und 8,09 Proz. H.

Nach obiger Formel hat das wasserfreie Antiarin das Molekulargewicht 526: eine von Herrn Dr. Hofer ausgeführte Bestimmung (nach Beckmann), wobei 0,4113 g wasserfreies Glycosid und 16,172 g Eisessig angewendet wurden, ergab eine Depression von 0,192 ° und somit das Molekulargewicht 517.

Eine kalt gesättigte, wässerige Lösung des Antiarins bleibt auf Zusatz von Gerbsäure zunächst völlig klar; erst nach 12 stündigem Stehen beobachtete ich eine äufserst schwache harzige Ausscheidung am Boden des Glases.

Eisenhaltige Schwefelsäure wird durch eine Spur des Glycosids zuerst intensiv goldgelb gefärbt; nach kurzer Zeit schlägt die Farbe in gelbrot um, etwa von der Nuance einer mäfsig konzentrierten Eisenchloridlösung.

Beim Erhitzen des Antiarins mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel's Methode erhielt ich kein Jodsilber; das Glycosid enthält also kein Methoxyl.

Von verdünnter Salzsäure (7—15 Proz.) wird Antiarin bei gewöhnlicher Temperatur, selbst wenn man tagelang stehen läfst, nicht verändert; Zufuhr von Wärme veranlafst aber energischen Angriff der Säure und zwar zerfällt das Glycosid dabei in Antiarigenin und Antiarose nach der Gleichung:

$$C_{27} H_{42} O_{10} = C_{21} H_{30} O_5 + C_6 H_{12} O_5$$

Der Zucker ist isomer mit der Rhamnose.

Nachdem festgestellt war, dafs eine Spaltung des Glycosids bei gewöhnlicher Temperatur undurchführbar ist, erhitzte ich im Wasserbade und benutzte das Gemisch von 8 T. 50 prozentigem Alkohol und 2 T. konz. Salzsäure, welches mir bei den Digitalisglycosiden sehr gute Dienste geleistet hatte. Schon der erste Versuch lieferte das Antiarigenin in krystallisierter Form, aber nur in einer Ausbeute von 16 Proz., und aufserdem massenhaft gelbrotes Harz. Infolge dessen wurden 10 Versuche mit je einigen Decigramm Antiarin durchgeführt, bei welchen ich einerseits die Konzentration der Säure, andererseits die Temperatur variierte, leider ohne Erfolg, denn es gelang nicht, die Harzbildung einzuschränken.

Am besten hat sich folgendes Verfahren für die Spaltung bewährt:

1 T. lufttrockenes Glycosid wird mit 10 T. einer Mischung von 8 T. 50 prozentigem Alkohol und 2 T. konz. Salzsäure (1,19) $1^1/_2$ Stunde im kochenden Wasser erhitzt, wobei anfangs durch rechtzeitiges Umschwenken für gleichmäßsige Auflösung gesorgt werden mufs. Nach dem Erkalten reibt man die Wände des Kolbens oder giebt, wenn man schon Antiarigenin besitzt, einige Kryställchen desselben hinzu, verschliefst und läfst 3 Tage, die letzten 24 Stunden in der Kälte, stehen. Es bildet sich sehr langsam eine feinkörnige Krystallisation, welche bei richtiger Ausführung nur wenig durch harzige Stoffe verunreinigt ist. Die Krystalle werden gesammelt, mit 30-, 20- und schliefslich mit 10 prozentigem Alkohol gewaschen und getrocknet; ihr Gewicht beträgt regelmäfsig 15—16 Proz. des Glycosids. Zum Filtrate fügt man Wasser, bis kein Niederschlag mehr entsteht und läfst das ausgeschiedene Harz gut absitzen; die geklärte Flüssigkeit wird einmal mit Chloroform geschüttelt, durch Silberoxyd von der Salzsäure befreit und behufs Gewinnung des Zuckers bezw. seines nachher zu beschreibenden Oxydationsproduktes verdunstet. Sie ist, sobald Chloroform und Alkohol weggegangen sind, sehr zur Schimmelbildung geneigt.

Durch Auflösen des leider so reichlich erhaltenen Harzes in Alkohol und fraktionierte Fällung dieser Lösung mit Wasser wurde zwar noch etwas Antiarigenin gewonnen, aber verschwindend wenig. Auch die Versuche, jenes Harz in irgend welcher Weise für die Erforschung der Konstitution zu verwerten, blieben bisher resultatlos, werden aber fortgesetzt.

Antiarigenin ist in kaltem 95prozentigem Aethylalkohol schwer löslich und Erwärmung steigert die Löslichkeit nicht in wünschenswertem Maſse. Zur Reinigung löst man deshalb das Rohprodukt in warmem Methylalkohol, schüttelt die Lösung mit Blutkohle und sättigt das Filtrat mit Wasser. In der Regel erfolgt beim ersten Umkrystallisieren die Ausscheidung ziemlich langsam. Sobald aber durch Wiederholung des Verfahrens die Substanz ganz gereinigt ist, gewinnt man sehr rasch glänzende Nadeln in reichlicher Menge. Antiarigenin wird bei 170° intensiv gelb, schmilzt aber erst gegen 180°.

Die Analysen müssen sehr langsam und vorsichtig ausgeführt werden; eine Erschwerung derselben veranlafst überdies der Um-

stand, dafs das langfaserige Antiarigenin äufserst voluminös ist und aufserdem überall, wo es beim Einfüllen in die Verbrennungsröhren mit der Glaswand in Berührung kommt, fest haften bleibt.

0,133 g bei 105° getrocknete Substanz gaben 0,3384 g CO_2 und 0,096 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{30}O_5$:		Gefunden:
C	69,61	69,39
H	8,28	8,02

Eisenhaltige Schwefelsäure löst Antiarigenin unter den gleichen Farbenerscheinungen, wie sie beim Antiarin beschrieben wurden; nur tritt gleichzeitig eine grüne Fluorescenz auf.

Salzsaures Semicarbazid reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Antiarigenin.

Erhitzt man das krystallisierte Spaltungsprodukt in einer Druckflasche mit der zehnfachen Menge Kalilauge (1 : 5) 2 Stunden lang, so löst sich ein Teil auf, während die Hauptmenge in ein rotes, am Boden befindliches Oel verwandelt wird. Dieses verschwindet beim Zusatze von Wasser und man erhält eine ganz klare, stark rote Lösung; dieselbe giebt beim Ansäuern einen schleimigen Niederschlag, welcher keine eigentliche Säure zu enthalten scheint, bei Zusatz von wenig Alkohol oder alkoholhaltigem Aether sich sofort in einen Harzkuchen verwandelt und in Aether nur sehr wenig löslich ist. Auf solchem Wege zu einem krystallisierbaren Abbauprodukte zu gelangen, dürfte nach diesen und weiteren Beobachtungen, auf welche ich hier nicht näher eingehen will, aussichtslos sein. Versuche nach anderer Richtung habe ich schon begonnen.

Antiarose und Antiaronsäure. Die von der Salzsäure befreite Zuckerlösung giebt beim Verdunsten im Vacuum trotz der vorhergegangenen Reinigung mittels Chloroform immer noch harzige Ausscheidungen. Deshalb gelang es auch nicht, den Zucker selbst zum Krystallisieren zu bringen. Unzweideutigen Aufschlufs über die Natur desselben ergab jedoch alsbald die Oxydation mit Brom, eine Methode, welche sich schon bei der Untersuchung der Zucker aus *Digitalinum verum* trefflich bewährt hatte.

Der Zuckersyrup wurde zuerst im Vakuum energisch ausgegetrocknet, um den Alkohol möglichst zu entfernen. Dann löste ich ihn in 5 T. Wasser, fügte 2 T. Brom hinzu und konnte durch fleifsiges

Umschütteln das flüssige Halogen schon in $1^1/_2$ Stunden zum Verschwinden bringen. Nach Beseitigung des gelösten Broms[1]) und Fällung der Bromwasserstoffsäure durch Silberoxyd wurde das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure zum dünnen Syrup konzentriert, der nach kurzem Stehen und Umrühren eine reichliche Krystallisation des Lactons der Antiaronsäure lieferte. Die Krystalle wurden durch Abnutschen (ohne Nachwaschen) und Trockenpressen von der Mutterlauge (welche noch harzige Stoffe enthält und auf Zusatz von Wasser trüb wird) befreit. Sie sind aus heißem Wasser leicht umkrystallisierbar und können in Form von großen, derben Prismen erhalten werden. Diese besitzen nach gütiger Untersuchung des Herrn Dr. Plieninger epidotähnlichen Habitus, sind sicher monosymmetrisch und verschieden von den Saccharinen wie auch von dem Lacton der Rhamnonsäure. Sie beginnen bei 168° zu erweichen und sintern dann allmählich (bis 180°) zusammen.

I. 0,1502 g vakuumtrockene Substanz gaben 0,2458 g CO_2 und 0,0912 g H_2O.

II. 0,1663 g desgleichen 0,2729 g CO_2 und 0,0993 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_5$		Gefunden:	
		I.	II.
C	44.44 Proz.	44,63 Proz.	44,75 Proz.
H	6,17 „	6,74 „	6,63 „

Drehungsvermögen. Bei $p = 0,3938$, $(p + q) = 12,1329$, $d = 1,011$, $l = 1^{dm}$ und $t = 20^0$ C. war $\alpha = -1^0$, also $[\alpha]_D = -30^0$.

Endlich wurde noch das Kalksalz der Antiaronsäure durch $^1/_2$ stündiges Kochen der wässrigen Lactonlösung mit kohlensaurem

[1]) Bei meiner ersten Mitteilung über diese Methode (Lieb. Ann. 205. 182) habe ich empfohlen, das überschüssige Brom durch Erhitzen im Wasserbade und gleichzeitiges Einleiten von Kohlensäure zu entfernen. Das beansprucht einerseits viel Zeit, offenbar weil die in großer Menge vorhandene Bromwasserstoffsäure das freie Brom hartnäckig zurückhält, andererseits kann in Fällen, wie der oben beschriebene es ist, das Erhitzen der Lösung eine stärkere Verschmierung der harzigen Begleitstoffe bedingen und dadurch die Abscheidung des Hauptproduktes erschweren. Diese Schwierigkeiten werden in einfachster Weise umgangen, indem man die Flüssigkeit nach beendigter Oxydation in eine flache Schale giebt und sofort Silberoxyd unter kräftigem Umrühren einträgt. In dem Maße, in welchem die Bromwasserstoffsäure beseitigt wird, verdunstet das Brom mit zunehmender Leichtigkeit und die Lösung wird ziemlich rasch farblos. Jetzt erst spült man die Mischung in eine Fasche und trägt die letzten Anteile des nötigen Silberoxyds unter kräftigem Schütteln sowie, behufs Vermeidung eines Ueberschusses, in sehr kleinen Portionen ein.

Kalk und Verdunsten des Filtrats dargestellt. Dasselbe ist amorph und wird durch Alkohol in Form von Gallertklumpen gefällt.

0,2186 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,0312 g CaO.

Berechnet für $(C_6 H_{11} O_6)_2 Ca$	Gefunden:
CaO 14,07 Proz.	14,27 Proz.

Sonach wird aus dem Antiarin ein mit der Rhamnose isomerer Zucker, die Antiarose $C_6 H_{12} O_5$, abgespalten, der sicher krystallisationsfähig sein wird, sobald es gelingt, das in der rohen Zuckerlösung steckende Harz genügend zu beseitigen, was noch versucht werden soll.

Interessant ist die Thatsache, daſs jetzt in drei Herzgiften, im Digitalinum verum, im Digitoxin und im Antiarin, Zucker nachgewiesen wurden mit geringerem Sauerstoffgehalte als ihn die normalen Zucker $C_n H_{2n} O_n$ besitzen. Eine sorgfältigere, mit den verbesserten Methoden der Neuzeit durchgeführte Untersuchung gerade nach dieser Richtung wäre wohl noch für manches natürliche Glycosid zu wünschen und voraussichtlich lohnenswert.

Die wesentlichsten Resultate der vorstehenden Untersuchung über den Milchsaft von Antiaris toxicaria sind also die folgenden:

1. der Saft enthält reichlich Kalisalpeter;
2. in ihm findet sich das Antiarol, der 1, 2, 3-Trimethyläther das 1, 2, 3, 5-Phentetrols;
3. das sehr wenig reaktionsfähige krystallisierte Antiarharz hat vielleicht die Formel $C_{24} H_{36} O$;
4. das Antiarin, $C_{27} H_{42} O_{10} + 4H_2 O$, wird durch verdünnte Säure gespalten in Antiarigenin, $C_{21} H_{30} O_5$, und Antiarose, $C_6 H_{12} O_5$; die Zusammensetzung der letzteren wurde erschlossen aus derjenigen der Antiaronsäure, welche ein sehr krystallisationsfähiges Lacton bildet.

München, im Juni 1896.

Ueber ein in der Adonis aestivalis L. enthaltenes Glycosid.

Von N. Kromer,

Privatdozent der Pharmacie an der Universität Jurjew (Dorpat).

(Eingegangen den 17. V. 1896).

Nachdem J. Tahara[1]) in der *Adonis amurensis* ein Glycosid nachgewiesen hatte, das seinen pharmakologischen Eigenschaften gemäfs sich vom Adonidin, welches Cervello[2]) aus der *Adonis vernalis* isolierte, unterscheiden sollte, lag der Gedanke nahe, die *Adonis aestivalis*, welche sich häufig in neueren Gärten als Zierpflanze vorfindet, einer Untersuchung zu unterziehen.

Der gegenwärtig herrschenden Auschauung nach sollen alle Arten der Adonis das Glycosid Adonidin enthalten, welches sich, hinsichtlich der Wirkung, den Digitalisglycosiden analog verhalten soll. Eine Ausnahme hierin soll die *Adonis amurensis* machen, welche, wie die Untersuchung I. Inoko's[3]), die mit dem Präparate Tahara's ausgeführt wurde, ergab, dafs hier ein Glycosid vorliege, das qualitativ wie Adonidin wirke, quantitativ aber in der Wirkung von selbigem erheblich variiere. Auf Grund dieses Befundes legte Tahara seinem Körper die Bezeichnung „Adonin" bei.

Dafs die Anwendung der *Adonis aestivalis* nicht neu ist, beweist der Umstand, dafs einstmals *Flores* und *Semina Adonidis seu Hellebori Hippocratis*[4]) benutzt wurden.

Die deutsche Bezeichnung für diese Pflanze ist sehr mannigfach, so z. B. Adonis-, Feuer-, Acker-, Feld-, Marien-Röslein, Sommerteufelsauge, Blutauge. Letztere Benennung ist der Färbung der Blumenblätter entlehnt.

Dem Schicksal, in Vergessenheit zu geraten, welchem so manches vortreffliche Arzneimittel des Pflanzenreiches anheim gefallen ist, ist die *Adonis aestivalis* nicht entgangen. Der Grund dafür möge

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XXIV 3. p. 2579.

2) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie Bd. 15. 1882 p. 235.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XXIV 3. po. 2581.

4) Geifsler & Möller Realencyclopädie der gesamten Pharmacie 1886 p. 136 Bd. I.

einerseits darin zu suchen sein, dafs die Digitalis vorgezogen wurde, andererseits aber möge auch die irrationelle Präperation der Droge ein unzuverlässiges Arzneimittel geliefert haben.

Neuerdings scheint wiederum die Pflanze und ein aus derselben bereiteter alkoholischer Auszug in Rufsland medizinische Anwendung zu finden, und diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, dafs ich die chemische Untersuchung derselben auszuführen beschlofs.

Das Material, welches mir aus der hiesigen Kunst- und Handelsgärtnerei von Joh. Daugull liebenswürdigst zur Verfügung gestellt wurde, bestand aus in halbem Entwickelungsstadium, d. h. vor der Blüte, befindlichen Pflanzen. Nach dem üblichen Trocknen wurden die Pflanzen in fein zerschnittener Form der weiteren Verarbeitung, welche die Isolierung des wirksamen Bestandteiles im Auge hatte, unterworfen.

Die Vorprüfungen hier nicht erwähnend, sei nur bemerkt, dafs zur Ausscheidung des wirksamen Stoffes nur diejenigen Methoden in Anwendung gelangen konnten, welche eine Behandlung mit tiefergreifenden Agentien ausschliefsen.

Deshalb habe ich die Entfernung der Gerbstoffe und Gerbsäure durch Bleiacetat, wie sie bei der Darstellung von Glycosiden aus Pflanzenauszügen allgemein üblich ist, nach Möglichkeit vermieden.

Die Methode von Cervello, welche von ihm bei der Darstellung des Adonidins aus *Adonis vernalis* Anwendung fand und darauf beruht, dafs das Adonidin aus dem vorher durch basisches Bleiacetat von Gerbstoffen befreiten Auszug durch Gallusgerbsäure gefällt und aus der so gewonnenen Gerbsäureverbindung durch Zinkoxyd in Freiheit gesetzt wurde, liefs nicht nur Verluste an Ausbeute, sondern auch Zersetzungsprodukte des Glycosides, die durch das öftere Eindampfen entstehen könnten, befürchten.

Die Methode, welche von Tahara bei der Gewinnung des Adonins aus *Adonis amurensis* angewandt wurde, und ein Ausschütteln mit Chloroform aus stark alkalischer Flüssigkeit vorschreibt, konnte ebenfalls nicht in der mitgeteilten Form angewandt werden, weil zuerst konstatiert werden mufste, ob nicht Alkalien, wenn sie auch das wirksame Glycosid unverändert lassen, so doch Zersetzungen anderer in Pflanzenauszügen vorhandener Stoffe hervorbringen

können, deren Produkte der Reinigung des Glycosides grofse Schwierigkeiten in den Weg setzen.

6 Kilo der lufttrockenen Pflanze wurden viermal hintereinander mit 96° Alkohol bei einer Temperatur von ca. 60° C. extrahiert und die nach dem Abdestillieren des Alkohols bei vermindertem Druck erhaltenen grün gefärbten Rückstände mit dem gleichen Volumen destillierten Wassers gemischt. Dieses Gemenge, welches schwach sauer reagierte, wurde nach einander mit Petroläther (Siedepunkt 60° C.), als dieser nichts mehr aufnahm, mit Aethyläther und schliefslich mit Chloroform geschüttelt.

Der Petrolätherauszug, welcher der Hauptmenge nach aus Fetten, die durch Chlorophyll grün gefärbt waren, bestand, hatte keine Spur eines bitteren Geschmackes. Der Rückstand der Aetherlösung war gering, ebenfalls grün gefärbt und schmeckte äufserst schwach bitter, während der durch Verdunsten des Chloroforms erhaltene Anteil von gelbbrauner Farbe war und auf die Zunge gebracht einen andauernd bitteren Geschmack erkennen liefs.

Die Fällung des wirksamen Bestandteiles aus wässeriger Lösung durch Gerbsäure und der bittere Geschmack desselben sind, wie es vorausgeschickt sein möge, die Hauptmerkmale, welche auf das Vorhandensein des wirksamen Stoffes, der glycosidischer Natur ist, hinwirken. Dieser beiden Merkmale bediente ich mich, um die An- oder Abwesenheit des Körpers in den betreffenden Lösungsmitteln darzuthun.

Der Petroläther- wie Aetherauszug gaben, nachdem dieselben mit Wasser geschüttelt worden, mit Gerbsäure keine Fällung, während im letztgenannten Lösungsmittel durch den Geschmack noch Spuren zu erkennen waren.

Durch Zusatz von doppeltkohlensaurem Natron zu dem mit Chloroform ausgeschüttelten Auszuge trat eine intensive Rotfärbung auf und aus der Flüssigkeit konnte durch Chloroform neben unbedeutenden Mengen Glycosides eine kleine Quantität eines roten Stoffes isoliert werden, der, seinen Eigenschaften nach zu urteilen, den Gerbstoffen angehörte.

Aus dem wässerigen Rückstand wurden durch starken Alkohol anorganische Salze gefällt und es hinterblieb nach dem Verdunsten

des Lösungsmittels eine sirupöse, an Kohlenhydraten reiche Flüssigkeit.

Für die Isolierung des Glycosides kam nur der Rückstand der Chloroformlösung in Betracht und um aus selbigem die letzten Mengen vorhandenen Chlorophylls zu entfernen, wurde eine nochmalige Behandlung mit Petroläther unternommen, alsdann in Alkohol gelöst und mit absolutem Aether fraktioniert gefällt.

Zur Erlangung der Fällung ist die Quantität des zum Lösen bestimmten Alkohols möglichst gering zu bemessen, weil kleine Quantitäten desselben, auch bei Gegenwart von viel Aether, erhebliche Mengen von Glycosid in Lösung zu halten vermögen. Die restierende alkoholisch-ätherische Lösung hinterliefs beim Verdunsten des Lösungsmittels einen nicht unerheblichen Rückstand, aus welchem durch wiederholte Digestion mit absolutem Aether neue Mengen des Glycosides erhalten wurden. Im Ganzen wurden durch Fällung mit Aether sechs Fraktionen erhalten, die untereinander in der Färbung Verschiedenheit zeigten. Die Fraktionen 1 und 2 waren dunkelbraun gefärbt, sehr hygroskopisch und enthielten kein Glycosid; Fraktion 3 und 4 von derselben Farbe enthielten neben Gerbstoffen, die sich in Wasser schwer lösten, wenig Glycosid, während Fraktion 5 und 6 sich in Wasser lösten, aber noch grün gefärbt waren.

Zur weiteren Reinigung der Fraktionen 5 und 6 wurden dieselben mit ausgeglühtem Quarzsand gemischt und mit Aether im Soxhlet'schen Extraktionsapparat 12 Stunden lang extrahiert. Dem rückständigen Sand wurde das Glycosid durch Alkohol entzogen und letzteres Lösungsmittel bei möglichst niederer Temperatur verdunstet. Das erhaltene Glycosid war amorph und neigte weder bei längerem Stehen seiner konzentrierten Lösung in Alkohol, noch beim Versetzen derselben mit Aether zur Krystallisation. In dünner Schicht war es vollkommen farblos, in dickerer dunkelgelb gefärbt und stellte nach dem Verreiben ein gelbes Pulver dar, das sich in Wasser aufserordentlich leicht löste und einen stark bitteren Geschmack besafs.

Um das Glycosid aus denjenigen Fraktionen zu gewinnen, welche mit Gerbstoff verunreinigt waren, wurden die Fällungen zuerst mit Wasser behandelt und filtriert. Das erhaltene Filtrat lieferte mit Gerbsäure versetzt eine weifse voluminöse Fällung der

Gerbsäureverbindung des Glycosides, welche mit Zinkoxyd unter Hinzufügung von Alkohol eingetrocknet wurde.

Der trockene Rückstand lieferte, nachdem derselbe ebenfalls im Soxhlet'schen Extraktionsapparat von in Aether löslichen Bestandteilen befreit war, nach dem Verdunsten des Alkohols das Glycosid.

Die Gesamtausbeute an Glycosid betrug aus 6 Kilogramm in Arbeit genommenen Rohmaterials 13 g = 0,216 Proz.

Das Glycosid ist aufser in Wasser, leicht in Chloroform und Alkohol löslich, in Aether und Petroläther aber fast unlöslich. Die wässerige Lösung desselben wird durch Gerbsäure gefällt, während Pikrinsäure und Mayer's Reagens keine Fällungen hervorbrachten: im Gegensatz zu Tahara, der für das Adonin eine Fällbarkeit durch Pikrinsäure und Mayer's Reagens angiebt.

Froehde's Reagens färbt das Glycorid braun; Liebermann's Reagens rotviolett; Vanadinschwefelsäure braun; konzentrierte Schwefelsäure, der eine Spur Eisenchlorid zugefügt worden, grün, rasch blau, dann braun werdend.

Konzentrierte Salpetersäure färbt rot, dann verblassend. In konzentrierter Essigsäure gelöst und mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure geschichtet, entstand eine rote Zone; beim Umschütteln färbte sich die Mischung orangerot und wurde schliefslich gelb.

Das Adonin färbt sich nach Tahara mit konzentrierter Salpetersäure indigoblau und läfst ebenfalls in essigsaurer Lösung mit konzentrierter Salpetersäure versetzt dieselbe Färbung erkennen.

Die kleinste Menge von Mineralsäuren zersetzt das Glycosid in einen Körper, der Fehling'sche Lösung reduziert, und in eine sich in farblosen Flocken ausscheidende Substanz, die beim Erhitzen zu harzähnlichen Klumpen zusammenballt. Das Zersetzungsprodukt schmeckte etwas bitter; es war ebenfalls amorph, in Wasser fast unlöslich, in Aether aber leicht löslich.

Das Glycosid ist stickstofffrei.

Die Elementaranalysen des nach verschiedenen Methoden abgeschiedenen Glycosides gaben folgende Werte:

I. 0.1585 g gaben 0.1128 g H_2O und 0.3495 g CO_2
7.90 Proz. H — 60.13 Proz C.

II. 0.1288 g gaben 0,093 g H_2O und 0.283 g CO_2
8.02 Proz. H — 59.91 Proz. C.
III. 0.3005 g gaben 0.2179 g H_2O und 0.6656 g CO_2
8.05 Proz. H — 60.40 Proz. C.

Die Substanz zur Analyse I und II war durch Fällung aus alkoholischer Lösung durch Aether gewonnen und bei 100° C getrocknet worden, während zur Analyse III ein Glycosid zur Verwendung kam, welches aus der Gerbsäureverbindung isoliert worden war. Wie es ersichtlich ist, stimmen die erhaltenen Werte untereinander gut überein, sodafs dieser Umstand auch als Kriterium für die Einheitlichkeit des Glycosides gelten könnte. Als einfachste empirische Formel, die für das Glycosid aus den Daten der Elementaranalysen berechnet ist, könnte die Formel $C_{25}H_{40}O_{10}$ gelten.

Die Formel $C_{25}H_{40}O_{10}$ verlangt:	gefunden:
C . 60.00 Proz.	C = 60.13 — 59.91 — 60.40 Proz.
H . 8.00 „	H = 7.90 — 8.02 — 8.05 „
O . 32.00 „	

Tahara erhielt bei der Analyse des Adonin's aus *Adonis amurensis* für den Kohlenstoff Zahlen, die von 60,29 bis 60,94 und die für den Wasserstoff von 8.45 bis 8.76 schwankten. Aus diesen berechnete er die Formel $C_{24}H_{40}O_9$, welche 61.02 Proz. C und 8.48 Proz. H verlangt.

Um das durch Säure aus dem Glycoside gewonnene Spaltungsprodukt annähernd quantitativ zu bestimmen, wurden 0,6195 g Glycosid in Wasser, welches $^1/_2$ Proz. Salzsäure enthielt, gelöst und darauf $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das harzartig abgeschiedene Spaltungsprodukt wurde der Flüssigkeit durch Aether entzogen und nach dem Verdunsten derselben hinterblieb ein Rückstand, der 0,248 g wog = 40.6 Proz.

Tahara erhielt bei der Spaltung des Adonins 38.46 Proz. Spaltungsprodukt. Die wässerige, Salzsäure enthaltende, Flüssigkeit reduzierte Fehling'sche Lösung und gab, mit essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt, ein Osazon, das der Krystallform nach zu urteilen mit dem Glycosazon identisch sein könnte.

Der seltenen Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Dr. R. Kobert verdanke ich eine vergleichende pharmakologische Untersuchung des von mir isolierten Glycosides mit dem von Merck-Darmstadt bezogenen Adonidin.

Ich lasse das Urteil des Herrn Prof. Dr. R. Kobert wörtlich folgen: „Sowohl am ganzen Frosche mit freigelegtem Herzen als am Williams'schen Apparate, wo nur das Herz mit 50 ccm Flüssigkeit (verdünntes Blut) benutzt wird, stellte sich eine auffallende Verschiedenheit des Glycosides aus *Adonis vernalis* und *aestivalis* heraus. Von ersterem genügten 0.04 Milligramm subkutan eingespritzt um am ganzen Frosche den typischen Herzstillstand in Systole hervorzurufen und $^3/_4$ Stunden später den Frosch (Temporaria) zu töten. Von letzterem ist die 200fache Menge dazu noch nicht grofs genug. Am Williams'schen Apparat ergab sich ebenfalls eine mindestens 200 fache Verschiedenheit der Wirkungsintensität. Von einer Identität beider Stoffe kann daher nicht die Rede sein, obwohl qualitativ die Wirkung dieselbe ist." —

Die prozentische Zusammensetzung, welche von mir für dieses Glycosid erhalten wurde, sowie die pharmakologischen Eigentümlichkeiten desselben legen den Gedanken an eine Identität mit dem von Tahara aus der *Adonis amurensis* isolierten „Adonin" nahe.

Daran dafs ich dieselben gegenwärtig nicht als identisch erkläre, hindert mich das verschiedene Verhalten des von mir isolierten Glycosides Salpetersäure, Salpeteressigsäure und Fällungsmitteln gegenüber.

Wünschenswert wäre es, noch den Gehalt an Glycosid in verschiedenen Wachstumsperioden der Pflanze zu ermitteln, wobei als Hilfsmittel zu derartigen Bestimmungen die Fällbarkeit desselben durch Gerbsäure gute Dienste leisten könnte.

Dafs diese Substanz eine therapeutische Verwendung finden könnte, steht wohl aufser Frage, und es wäre zu wünschen, wenn Versuche mit derselben am Krankenbette angestellt werden würden.

Ueber die Bestandteile der Samen von Pharbitis Nil L.

Von N. Kromer,
Privatdozent an der Universität zu Jurjew (Dorpat).

(Eingegangen den 25. Juni 1896.)

Wenngleich diese Samen in der modernen Medizin der Vergessenheit anheimgefallen sind, so beanspruchen dieselben einerseits in historischer Hinsicht, andererseits aber in medizinischer Beziehung, wegen ihrer Zugehörigkeit zur großen Klasse der Windengewächse aus deren Repräsentanten geschätzte Heilmittel dargestellt werden, hohes Interesse. Bereits in einem Werke der medizinischen Sanscritlitteratur des Ayur-Veda des Surusta ist der *Pharbitis Nil* erwähnt worden und aus der ersten deutschen Uebersetzung des „*Liber fundamentorum pharmacologiae* des Abu Mansur Muwaffak-Ben-Ali-el Hirowi", welche von Abdul Achundow geliefert und von Prof. R. Kobert[1]) der Kaiserlichen Universität zu Dorpat in Anlaß ihres 90. Stiftungstages dargebracht wurde, erfahren wir, daß die Samen dieser Pflanze von den Persern unter der Bezeichnung *Habbu'l Nil, Tuchm-Nilufär,* als Abführmittel angewandt wurden und sich noch bis auf den heutigen Tag in derselben Eigenschaft erhalten haben.

Auch in der Volksmedizin Turkestans wird, wie es die Forschungen Dragendorff's erwiesen haben, Pharbitis unter der Benennung „*Habbu'l Nil*" als Anthelminticum mit Zucker vermischt angewandt.

Als Heilmittel ebenso beliebt, wie einst im Altertume, ist die Pharbitis noch gegenwärtig in Ostindien, wo sie unter dem Namen „*Kala damah*" auf den Märkten zu Kalkutta gehandelt wird und als Abführmittel dient.

Auch die Pharmakopöe Indiens führt die *Semina Pharbitidis,* aus welchen Präparate dargestellt werden, die die Jalape ersetzen sollen, unter der letztgenannten Bezeichnung auf. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden *Habbu'l Nil* und *Kala damah* in Persien,

---

[1]) auch Kobert, Historische Studien des pharmakologischen Instituts zu Dorpat 1892.

Turkestan und Ostindien nicht nur von *Pharbitis Nil L*, sondern wohl auch noch von anderen Pharabitis-Arten eingesammelt.

Makroskopisch sind die Samen der einzelnen Arten von einander kaum zu unterscheiden, da das Gröſsenverhältnis bei der einzelnen Art sehr variiert. Möglich wäre es, daſs das histologische Studium hier Aufklärung schaffen könnte.

Der Name *Habbu'l Nil* oder einfach *Nil*, wie es die Araber nennen, ist von einigen Forschern verschieden gedeutet worden. So beschreibt Berendes[1]) bei der Besprechung der Pflanzenprodukte des indischen Heilschatzes unter „*Nili*" *Indigofera tinctoria* weil auch die Samen dieser Pflanze im Arabischen *Nil* genannt werden.

Abdul Achundow[2]) betont, daſs unter dieser Bezeichnung nur die *Pharbitis Nil* gemeint sein kann und weist auch auf den Grund hin, der die meisten Uebersetzer arabischer Werke zu einer derartigen Auffassung veranlaſst hat.

Sehr interessant ist die Thatsache, daſs Pharbitis auf einem anderen Teile der Erde, welcher mit Persien keine Verbindung hat, als Arzneimittel dient. So werden in Japan die Samen von *Pharbitis tribola Miquel* unter der Bezeichnung „*Kengiushi*" ebenfalls als darmöffnendes Mittel benutzt und die chemische Untersuchung, welche mit denselben von *Kasuzura Hyrano*[3]) angestellt wurde, ergab als Resultat, daſs in ihnen ein Harzglycosid vorhanden ist, welchem die drastische Wirkung zukommt und das er mit Convolvulin identifizierte. Zum gleichen Resultate gelangte auch R. Schütze[4]).

Dieses Ergebnis war der Grund, welcher mich bewog, die Samen der *Pharbitis Nil*, die auch von den Tartaren Ruſsland's als Arzneimittel gebraucht und dem Golde gleich geschätzt werden, einer Untersuchung zu unterziehen.

Was die Resultate über den in denselben vorhandenen wirksamen Bestandteil anbetrifft, so sind dieselben bereits in der Zeitschrift des Allgemeinen Oesterreichischen Apotheker-Vereins No. 11

---

[1]) Die Pharmacie bei den alten Kulturvölkern. Bd. I, pag. 16.
[2]) l. c.
[3]) Mitteilungen der med. Fakultät der Japanischen Universität Tokio 1888, pag 206, Ref. nach Jahresbericht für Pharmacie und Toxikologie von Beckurts.
[4]) Pharmazeutische Centralhalle 1887, pag 270.

und 12 d. J. mitgeteilt worden, wobei es sich ergab, dafs dieselben ebenfalls wie die *Pharbitis tribola Miquel* ein Harzglycosid enthalten, das dem Convolvulin sehr ähnlich, aber mit ihm nicht identisch ist. Die Gesamtausbeute an reinem Glycosid betrug 3,4 Proz. Im weiteren Verlaufe vorstehender Abhandlung soll auf dieses Glycosid näher eingegangen werden.

Aufser dem wirksamen Bestandteil enthalten die Samen in Petroläther lösliches fettes Oel, ein zur Gruppe der Saccharosen gehörendes Kohlenhydrat, ferner eine eisengrünende Gerbsäure und in grofsen Quantitäten farblosen, durch Säuren leicht hydrolisierbaren Pflanzenschleim.

Flückiger und Hanbury[1]) fanden in den Samen aufser Gerbstoff und einer Säure 14,4 Proz. eines dicklichen fetten Oeles und bis zu 8 Proz. eines in Aether und Benzol unlöslichen, in Alkohol aber löslichen Harzes, welches nach den Meinungen der Verfasser mit dem Convolvulin der ächten Jalape identisch sein sollte.

Was die histologischen Merkmale der *Pharbitis Nil* anbetrifft, so sei auf eine in der Chemiker-Zeitung[2]) unter dem Titel „Neue Drogen“ abgedruckte Abhandlung hingewiesen.

Untersuchung des fetten Oeles.

Um die Samen von fettem Oel zu befreien, wurden dieselben mit Petroläther (Siedepunkt 50—60° C), nachdem sie fein gepulvert waren, im Extraktionsapparat erschöpft. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei niederer Temperatur hinterblieb das fette Oel, welches gelb gefärbt war und neutral reagierte. Es ist geruch- und geschmacklos und von der Konsistenz des Olivenöles. In Alkohol ist es nur zum kleinen Teil löslich und die erhaltene Lösung reagierte auf Lackmus nicht oder doch so unbedeutend, dafs die Reaktion übersehen werden könnte.

Der Kontrolle halber wurde eine Bestimmung etwa vorhandener Fettsäuren, die bei der Alkoholmethode hätten übersehen werden können, nach Zulkowsky[3]) ausgeführt. 8,6 g fetten Oeles verbrauchten 1,4 ccm $^2/_5$ norm. Kalilauge. Wie es ersichtlich, ist der Laugenverbrauch so unbedeutend, dafs die diesem Gehalte entsprechende freie Fettsäure vernachlässigt werden kann.

---

1) Pharmacographia.
2) Red. von Dr. G. Krause in Cöthen, No. 6, 1892, pag 79.
3) Berichte der deutsch. Chem. Ges. 16, 1140 und 1315.

Um den Fettgehalt der Samen quantitativ zu bestimmen, wurden 30 g feingepulverter exsiccatortrockener Samen im Soxhlet'schen Apparat 3mal 24 Stunden lang mit Petroläther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verblieben 4,02 g = 13,46 Proz.

Zur Ermittelung der Köttstorfer-Valenta'schen[1]) Zahl wurden 2,935 g des Oeles mit 15 ccm alkoholischer KHO am Rückflußkühler 15 Min. lang gekocht. (50 ccm der alkohol. Kalilauge verbrauchten nach $^1/_4$ stündigem Kochen zum Sättigen 86,5 ccm $^2/_5$ norm. HCl, wobei Phenolphtalein als Indikator diente). Beim Zurücktitrieren waren 61 ccm $^2/_5$ norm. HCl erforderlich, mithin waren 25,5 ccm $^2/_5$ norm. HCl für die Verseifung nötig gewesen = 0,5712 g KHO. Demnach wäre 194,6 die Köttstorfer-Valenta'sche Zahl.

Zur Ermittelung der in Wasser unlöslichen Fettsäuren, welche bei der Verseifung des Fettes erhalten werden, wurden die bei der Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl hinterbliebene Seifenlösung durch Abdampfen von Alkohol befreit und nach abermaligem Lösen in Wasser mit Salzsäure versetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren wurden auf einem genäßten, vorher getrockneten Filter mit kochendem Waßser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen. Nach 2stündigem Trocknen bei 100° C wurden aus 2,935 g Oel = 2,799 g des Säuregemisches erhalten. Die Säuren waren gelb gefärbt, von butterartiger Konsistenz und von vereinzelten Krystallen durchsetzt. Die Hehner'sche Zahl[2]) betrug demnach 95,33.

Das Filtrat von der Bestimmung der Hehner'schen Zahl wurde mit Natronkarbonat neutralisiert und nach dem Einengen mit Aetheralkohol einige Mal ausgelaugt. Der Rückstand der Aetheralkohollösung wurde nochmals gelöst und im Wiegegläschen bei einer 75° C nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Derselbe schmeckte süß und gab beim Erhitzen mit Kaliumpyrosulfat den Akroleïngeruch. Im Pulfrich'schen Refraktometer wurde für diesen Körper, der der Reaktion nach Glycerin sein mußte, bei 21° C ein Austrittswinkel von 41° 34' gemessen. Die Quantität des aus 2,935 g Oel erhaltenen Glycerins betrug 0,2897 g = 9,87 Proz. Da nach der vorstehenden Methode derGlycerinbestimmung leicht Verluste durch das wiederholteEindampfen der Flüssigkeit entstehen können, sowurde eineGlycerinbestimmungnach der Methode von Benedikt und Zsigmondy[3]), welche auf Oxydation desselben zu Oxalsäure in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat beruht, vorgenommen.

2,293 g des Oeles werden mit Kalilauge und reinem Methylalkohol verseift und die Seife nach dem Verjagen des Methylalkohols mittels Salzsäure zersetzt. Zur besseren Abscheidung der Fettsäure

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 18, pag. 199.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 16, p. 144.
[3]) Chemiker-Zeitung 9, p. 975.

von der glycerinhaltigen Mutterlauge wurde denselben Paraffin zugegeben und das erstarrte Säurengemisch mit Wasser anhaltend ausgewaschen. Nach dem Neutralisieren des Filtrates mit Kalilauge wurden 10 g Kalihydrat hinzugethan und die Oxydation mit 5 proz. wässerigem Permanganat ausgeführt. Die Oxyde des Mangans wurden nach dem Erhitzen der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und das überschüssig angewandte Permanganat durch schweflige Säure zerstört Nach dem Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure geschah die Fällung der Oxalsäure aus der kochenden Lösung durch Chlorcalcium. Das Calciumoxalat wurde durch Glühen in das Oxyd und letzteres mittels Normalsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator bestimmt. Jeder ccm $^1/_2$ norm. Salzsäure entspricht 0,023 g Glycerin, verbraucht wurden 9 ccm $^1/_2$ norm. HCl 0,207 g = 9,0 Proz. Glycerin.

Um das Jodadditionsvermögen des Oeles zu ermitteln, wurden 0,5136 g desselben mit 35 ccm Hübl'scher Mischung versetzt. Diese Quantität beanspruchte zur Bindung des in ihr enthaltenen Jods 68 ccm Natriumthiosulfatlösung.

10,6 ccm derselben entprachen 0,12 g J). Zurücktitriert wurden 22,7 ccm $Na_2S_2O_3$.

Die absorbierte Jodmenge beträgt 0,4828 g Jod = Hübl'sche Zahl 94,00.

Bei einem zweiten Versuche, wo auf 0,4465 g Oel 25 ccm Hübl'scher Mischung zur Anwendung gelangten (25 ccm derselben = 46,7 ccm $Na_2S_2O_3$, von welcher 10,5 ccm = 0,127 g Jod entsprachen) wurden 35,3 ccm $Na_2S_2O_3$ verbraucht = 0,4269 g J; demnach Hübl'sche Zahl 95,61.

Um die Anwesenheit von Oxysäuren im Oelo zu erfahren, wurden nach der Methode von Benedikt 10 g der filtrierten Fettsäuren mit der gleichen Menge reinen Essigsäureanhydrides eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Durch viermaliges $^1/_2$ stündiges Kochen mit je 500—600 ccm Wasser und gleichzeitiges Einleiten von Kohlensäure wurde der Ueberschuß des Essigsäureanhydrides entfernt.

1,4925 g der getrockneten acetylierten Fettsäuren wurden in 30 ccm säurefreiem 97⁰ Alkohol gelöst und mit Kalilauge unter Benutzung von Phenolphthaleïn als Indikator titriert. Hierbei wurden 12,5 ccm $^2/_5$ norm. KHO verbraucht = 0,2800 g KHO; Säurezahl 187,6.

2,321 g der acetylierten Säuren verbrauchten nach 2 stündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge von bekanntem Gehalte 22,1 ccm $^2/_5$ norm. Lauge = 0,49504 g KHO, Verseifungszahl 213,2.

Diesen Daten nach, mußte erwartet werden, daß das Oel Oxysäure enthalte. Bei der weiteren Untersuchung aber stellte sich die Abwesenheit derselben heraus, sodaß demnach der Grund dieser Verschiedenheit anderen Umständen zugeschrieben werden muß. Ein ungenügendes Auswaschen der acetylierten Fettsäuren mußte von vorn

herein als ausgeschlossen gelten, und es blieb nur übrig, die beobachtete Differenz der Bildung von Anhydriden der höheren Fettsäuren unter dem Einfluſs des Essigsäureanhydrides zuzuschreiben.

Daſs eine solche Bildung möglich ist, ist durch die Untersuchungen von Lewkowitsch[2]) erwiesen. So erhielt der genannte Forscher für Talgsorten, die nur Oelsäure, Stearin- und Palmitinsäure, enthielten bedeutende Werte. Auch reine Palmitinsäure und Stearinsäure lieferten Acetylzahlen von 82,6—82,29. Ebenso verhielten sich Cerotinsäure und Laurinsäure. Wenngleich auch diese Beobachtungen durch Benedikt[3]) angezweifelt wurden, so sind doch von Lewkowitsch[4]) neue Beweise für die Richtigkeit seiner Beobachtungen erbracht worden.

Trennung der Fettsäuren aus dem Oele der Pharbitis Nil.

100 g Oel werden mit 45 g Kalilauge und 150 g Alkohol 2 Stunden lang am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verseifung gekocht und nach dem Verdünnen des Rückstandes mit ca. 4 l Wasser auf dem Dampfbade bis zur Verjagung des Alkohols einige Zeit erwärmt. Die Seifenlösung lieferte alsdann nach der Zugabe von verdünnter Schwefelsäure die freien Fettsäuren, welche nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser von anhaftender Mineralsäure befreit wurden.

Um den Nachweis von flüchtigen Fettsäuren, die möglicherweise vorhanden sein konnten, zu führen, wurde die von den Fettsäuren befreite Flüssigkeit und das Waschwasser miteinander gemengt und der Destillation mittels gespannter Wasserdämpfe unterworfen. Die Quantität des ersten Destillates betrug 120 ccm und verlangte zur Neutralisation 5 ccm $^2/_5$ norm. KHO, das zweite Destillat von dem gleichen Volumen wurde durch 3 Tropfen $^2/_5$ norm. Lauge gesättigt. Nach dem Eindampfen der wässerigen Destillate, welche die Kaliverbindungen der flüchtigen Säuren enthielten, wurde ein Rückstand erhalten, der sich als ein Gemenge von schwefelsaurem Salz mit Salzen organischer Säuren erwies. Zur Trennung des anorganischen Salzes von den letztgenannten Verbindungen kam absoluter Alkohol zur Anwendung. Die wässerige Lösung des Salzes gab mit

---

[2]) (Chemical News, Bd. 61, Jahrg. 238) durch Chemisches Centralblatt IV. Folge II. Jg. I, pag. 1082. Jg. 1890.

[3]) R. Benedikt, Chemiker-Zeitung, Bd. 14, pag. 835.

[4]) Chemisches Centralblatt IV. Folge II. Jg. II. pag. 171.

Eisenchlorid Rotfärbung, mit Schwefelsäure und Aethylalkohol erhitzt trat der Geruch des Essigäthers auf und eine Probe des trockenen Salzes mit Arsentrioxyd erhitzt, liefs den Kakodylgeruch erkennen. Demnach war Essigsäure vorhanden, während Ameisensäure nicht gefunden wurde. Die Quantität der ersteren ist sehr gering und es mögen nicht mehr als 0,2 g gewesen sein, die aus 100 g Oel erhalten wurden.

Durch fraktionierte Krystallisation einer alkoholischen Lösung der Fettsäuren die einzelnen Säuren zu trennen, erwies sich bei dem hohen Gehalte derselben an Oelsäure nicht ausführbar. Denn wurde eine derartige Lösung in eine Kältemischung gethan, so erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der nach kurzer Zeit in einem Raume, dessen Temperatur 22° C betrug, schmolz. Auch Filtrieren des erkalteten Krystallbreies durch ein Druckfilter führte zu keinem zufriedenstellenden Resultat. So wurde denn in der Folge die Trennung der Fettsäure auf Grund ihrer Fällbarkeit durch Magnesiumacetat nach der Methode von W. Heintz[1]) und der verschiedenen Löslichkeit ihrer Bleisalze in Aether ausgeführt.

Bevor aber eine Bearbeitung nach den genannten Methoden geschehen konnte, mufsten etwa vorhandene Aethylester der Säuren, welche bei der ursprünglichen Verseifung entstehen konnten, durch nochmalige Behandlung mit Kalilauge zerstört werden. Die Fettsäuren wurden deshalb in Alkohol gelöst und mit einer überschüssigen Menge von Kalihydrat zur Trockne gebracht. Um das Unverseifte zu entfernen, wurden die Kalisalze einige Mal mit niedrigsiedendem Petroläther behandelt.

Letzteres Lösungsmittel hinterliefs nach dem Verdunsten keinen Rückstand. Nachdem die Fettsäure aus den Kalisalzen durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und nach dem Waschen getrocknet worden waren, wurden sie in Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Magnesiumacetat gefällt. Die Einzelheiten der Fällung seien als bekannt vorausgesetzt und nur betont, dafs die einzelnen Fraktionen der Fettsäuren, welche durch Zerlegung ihrer Magnesiasalze mittels Schwefelsäure erhalten wurden, vor der Bestimmung des Schmelzpunktes aus Petroläther umkrystallisiert worden waren.

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. 80, 229; 84, 299; 88, 298 und 92, 291.

Zuerst wurden 5 Fraktionen erhalten, welche folgende Schmelzpunkte aufwiesen:

1. Fraktion schmolz bei 53—54° C.
2. „ „ „ 54° C.
3. „ „ „ 54—55° C.
4. „ „ „ 57,5° C.
5. „ „ „ 58,6° C.

Die ersten 3 Fraktionen, welche, den Schmelztemperaturen nach zu urteilen, einheitlich waren, wurden zwei Mal aus absoluten Alkohol umkrystallisiert und zeigten den konstanten Schmelzpunkt von 54° C. Dieser Zahl nach zu urteilen konnte die isolierte Säure Myristinsäure sein, welche Voraussetzung sich aber bei der weiteren Untersuchung nicht bestätigte.

Die Säure war vollkommen weifs und krystallisierte in grofsblätterigen Gebilden. Zur Analyse wurde dieselbe im Exsiccator getrocknet.

0,1796 g derselben gaben 0,2055 g H_2O und 0,499 g CO_2 = 12,70 Proz. H — 75,76 Proz. C.

0,1733 g der Säure gaben 0,2073 g H_2O und 0,4845 g CO_2 = 13,28 Proz. H — 76,23 Proz. C.

Wies die prozentische Zusammensetzung der Säure bereits auf einen Kohlenstoffgehalt von 18 Atomen hin, so fand dies bei der Analyse der Salze derselben ihre Bestätigung.

Zur Darstellung einer Silberverbindung wurde eine alkoholische Lösung der Säure mit einer ebensolchen Lösung von Silbernitrat versetzt und alsdann Ammoniak hinzugefügt. Der gefällte weifse Niederschlag wurde solange mit Alkohol ausgewaschen, bis letzteres Lösungsmittel beim Verdunsten auf dem Uhrglase keinen nennenswerten Rückstand hinterliefs.

0,2693 g der im Exsiccator getrockneten Verbindung gaben beim Glühen 0,0738 g Ag = 27,40 Proz. Ag.

0,1833 g desselben Silbersalzes, anderer Darstellung, hinterliefsen 0,0511 g Ag = 27,87 Proz. Ag.

0,1655 g der Silberverbindung gaben 0,3375 gr CO_2 und 0,1465 g H_2O = 55,61 Proz. C. — 9,83 Proz. H.

Im Schiffchen verblieben 0,0460 g Ag = 27,79 Proz. Ag.

Für die reine Säure gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$:
C = 75.76 Proz. — 76,23 Proz.	C = 76,05 Proz.
H = 12.71 Proz. — 13,28 Proz.	H = 12,67 Proz.
Das Silbersalz ergab:	Berechnet für $C_{18}H_{35}AgO_2$:
C = 55,61 Proz.	C = 55,24 Proz.
H = 9,83 Proz.	H = 8,95 Proz.
Ag = 27,79 — 27,87 — 27,40 Proz.	Ag = 27,62 Proz.

Der für das Silbersalz gefundene höhere Wasserstoffgehalt dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dafs die Verbindung exsiccatortrocken zur Analyse gelangte.

Die Bleiverbindung der Säure wurde erhalten, indem eine alkoholische Lösung derselben mit Kalilauge genau neutralisiert und mit neutralem Bleiacetat gefällt wurde. Durch Wasser wurde die Verbindung zersetzt, indem sie sich gelb färbte, daher geschah das Auswaschen mittels starken Alkohols. Getrocknet stellte sie ein weifses Pulver dar, welches in Aether nicht ganz unlöslich war und von dem 0,1025 g beim Verbrennen 0,0293 g PbO = 0,027188 g Pb = 26,52 Proz. Pb. lieferten.

Die Verbindung von der Formel $(C_{18}H_{35}O_2)_2$ Pb beansprucht 26,68 Proz. Pb. 100 Teile absoluten Aether lösten 0,0119 g Bleisalz.

Die erhaltenen analytischen Daten stimmen für eine Stearinsäure vom Schmelzpunkt 54° C. Von den Säuren dieser Formel sind bisher drei Isomeren bekannt. So die Stearinsäure der tierischen Fette vom Schmelzpunkt 71—71,5)[1]; die Neurostearinsäure, Schmelzpunkt 84° C.)[2] und die Dioktylessigsäure vom Schmelzpunkt 38,5° C.) Zu diesen dreien gesellt sich die Stearinsäure aus dem Pharbitisöl vom Schmelzpunkt 54° C. hinzu.

Die Fraktionen 4 und 5, welche mittels Magnesiumacetats erhalten worden waren, wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Hierbei resultierte eine Säure vom Schmelzpunkte 61° C. Ein weiteres Reinigen durch Krystallisation mufste wegen der geringen Quantität unterbleiben. Der erhaltene Schmelzpunkt kommt dem für die Palmitinsäure geltenden Wert ziemlich nahe und dises fand ich bestätigt.

0,2975 g des im Exsiccator getrockneten Silbersalzes hinterliefsen beim Glühen 0,0865 g Ag = 29,07 Ag.

0,1993 g derselben Verbindung gaben 0,1619 g H_2O und 0,3985 g CO^2 = 9,02 Proz. H. — 54,52 Proz. C.

Im Schiffchen verblieben 0,0576 g Ag = 28,90 Proz. Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{31}AgO_2$:
C 54,52 Proz.	C 53,04 Proz.
H 9,02 „	H 8,56 „
Ag 28,90—29,07 Proz.	Ag 29,72 „

Der für die Palmitinsäure um 1° C. zu niedrig gefundene Schmelzpunkt, sowie der höhere Kohlenstoffgehalt, erlauben den

[1]) Saytzew, Journal der russischen chem. Gesellschaft Bd. 17, p. 425.

[2]) Thudichum, Journal für praktische Chemie N. F. Bd. 25, p. 25.

[3]) Annalen der Chemie B. 204, p. 11; 204, pag 165.

Schlufs, dafs der Palmitinsäure Oelsäure angehaftet hat, welche durch einmalige Krystallisation nicht hat entfernt werden können.

Die Gesamtmenge der festen Fettsäuren, welche aus 100 g Oel erhalten werden, würde annähernd 20 Proz. betragen haben.

Um die Säure der Oelsäurereihe zu isolieren, denn solche mufste vorhanden sein, weil das Oel die Elaidinprobe gab, wurden einerseits die von der Fällung der festen Fettsäuren durch Magnesiumacetat restierenden Laugen in die Bleisalze verwandelt, andererseits wurde eine neue Quantität des Fettsäurengemenges in alkoholischer Lösung mit Kalilauge neutralisiert und mittels neutralem Bleiacetat gefällt. Die auf die eine wie andere Weise erhaltenen Bleiverbindungen wurden nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasser anhaltend ausgewaschen und nachher getrocknet. Die getrockneten Bleisalze gingen beim Behandeln mit absolutem Aether zum gröfsten Teil in Lösung. Als sich aus der ätherischen Flüssigkeit nach längerem Stehen kein Niederschlag mehr absetzte, wurde dieselbe vom Bodensatze getrennt und mit Salzsäure solange geschüttelt, bis in der ätherischen Flüssigkeit kein Blei nachweisbar war. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die Säure mit heifsem Wasser gewaschen und stellte eine gelbe Flüssigkeit dar, die beim Stehen vereinzelte Krystalle absetzte. In einer Kältemischung von Kochsalz und Eis erstarrte die Säure zu einem weifsen Krystallkuchen. Mit rauchender Salpetersäure oder Quecksilber und Salpetersäure wurde Elaidinsäure erhalten.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat versetzt und dann Ammoniak zugefügt. Der Niederschlag war sehr lichtempfindlich, indem er sich nach kurzer Zeit bräunte.

0,7097 g des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1937 g Ag. = 27,29 Proz. Ag.

Berechnet für $C_{18}H_{33}AgO_2$.	Gefunden:
27,68 Proz. Ag.	27,29 Proz. Ag.

0,4152 g der Säure addierten 0,39058 g Jod (entsprechend 32,6 ccm $Na_2S_2O_3$ Lösung, von welcher 10,6 ccm 0,127 g Jod binden).

Daraus berechnet sich die Hübl'sche Zahl 94,07.

Die Jodzahl beträgt für reine Oelsäure 90,07.

0,6668 g der Säure verbrauchten zur Neutralisation 5,5 ccm $^2/_5$ norm.-Kalilauge, hieraus berechnet sich das Molekulargewicht für die Säure zu 303. Diese Zahl kommt der Molekulargröfse der Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ = 282 ziemlich nahe.

Diese analytischen Daten erlauben den Schlufs, dafs die das in Aether lösliche Bleisalz liefernde Säure Oelsäure ist.

Beim Verpuffen des Oeles mit Soda und Salpeter wurde beim Behandeln der Schmelze auf bekannte Weise mit Ammoniummolybdat eine deutliche Phosphorsäurereaktion erhalten. Dieses Ergebnis liefs vermuten, dafs hier Lecithin vorhanden sein könnte, und deshalb wurde, um das Cholin, welches bekanntlich als Spaltungsprodukt der Lecithine erhalten wird, nachzuweisen, ein Teil des Oeles mit Lauge verseift, nach dem Neutralisieren mit Salzsäure von den Fettsäuren befreit und mit einer Lösung von Kaliummercurijodid (Böhm'sches Reagens) versetzt. Es trat hierbei eine minimale Fällung eines orangegefärbten Niederschlages auf, der wegen der kleinen Menge keiner weiteren Verarbeitung unterzogen werden konnte.

Die Färbung des Niederschlages läfst die Anwesenheit des Cholin's oder der mit diesem verwandten Basen vermuten.

Die Resultate der Untersuchung des Oeles lassen sich in Kürze folgendermafsen zusammenfassen: dafs dasselbe der gröfsten Menge nach aus dem Glyceride der Oelsäure besteht, welchem kleinere Mengen von Stearinsäure, Schmelzpunkt 54° C, und Palmitinsäureglyceriden beigemengt sind. Ferner enthält das Oel minimale Mengen von Essigsäureglycerid und Lecithin.

Gerbsäure und Kohlenhydrat.

Die durch Petroläther von fettem Oel befreiten Samenrückstände wurden mit 95° Alkohol bei mittlerer Temperatur solange extrahiert, bis der Alkohol keinen nennenswerten Rückstand mehr aufwies.

Als die gelbgefärbten Lösungen im Vakuum vom Alkohol befreit wurden, schieden sich bei einer bestimmten Konzentration hellgelbgefärbte Massen aus, die gesondert gesammelt wurden und wie es weiter erörtert werden soll, aus dem mit Gerbsäure gemengten Kohlenhydrat bestanden.

Durch Zugabe von Wasser zu dem bis auf einen kleinen Rückstand eingedampften Alkoholextrakte trübte sich die Flüssigkeit milchig und setzte nach einiger Zeit einen harzartigen Bodensaz ab, der sich als der wirksame Bestandteil, welcher die purgierende

Eigenschaft der Kaladanasamen bedingt, erwies. Die wässerige vom Harzglycoside getrennte, Gerbsäure und Kohlenhydrat enthaltende Flüssigkeit wurde mit neutralem Bleiacetat versetzt, es schied sich bei dieser Gelegenheit ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Wasser mittels Schwefelwasserstoffs zerlegt wurde. Das Filtrat, welches gelb gefärbt und durch Hindurchleiten von Kohlensäure vom Schwefelwasserstoff befreit worden war, enthielt, wie es die weitere Prüfung ergab nur den kleinsten Teil der Gerbsäure, die gröfste Menge war bei dem Schwefelblei hinterblieben. Durch Auskochen derselben mit Alkohol konnte auch diese Menge isoliert werden, wobei aufser der Gerbsäure sich in dem alkoholischen Teil noch unverändertes Harzglycosid vorfand. Dieses ist um so bemerkenswerter, weil Wasser aus dem ursprünglichen Filtrate kein Harz mehr fällte. Durch Entfernen des bei der Fällung der Gerbsäure überschüssig angewandten Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoffs wurde aus dem Filtrate durch Eindampfen im Vacuum bei möglichst niederer Temperatur das Kohlenhydrat erhalten, welches ebenfalls eine nicht unbeträchtliche Menge unverändertes Harz gelöst enthielt. Durch mehrmaliges Verdünnen mit Wasser wurde das letztere gefällt.

Die Samen sind an löslichen Kohlenhydraten sehr reich und dank diesem Umstande ist es auch möglich, dafs sich in den wässerigen Auszügen Harze lösen können, deren Löslichkeit in Wasser gleich Null ist

Zur weiteren Reinigung der Gerbsäure und vollständigen Trennung vom Kohlenhydrat wurde die wässerige Lösung derselben mit neutralen Bleiacetat gefällt und die Bleifällung nach dem Anrühren mit Alkohol durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nachdem diese Operation einige Mal ausgeführt war und die Gerbsäurelösung beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung zeigte, welche auf gelöstes Harz hingewiesen hätte, wurde die Gerbsäure enthaltende Flüssigkeit im Vakuumexsiccator eingetrocknet. Die Masse war hellgelb gefärbt, zeigte keine Spur einer Krystallisation und liefs sich zu einem hellgelben Pulver, welches stark elektrisch war, verreiben. Die Gerbsäure ist in Wasser und Alkohol löslich und giebt mit folgenden Reagentien Farbenveränderungen:

Eine wässerige Lösung derselben wird durch Ammoniumvanadinat grünschwarz gefärbt; Eisenchlorid ruft eine grünblaue

Färbung hervor, Ammoniak sowie Alkalien färben dunkelorange; konzentrierte Schwefelsäure färbt die reine Substanz gelb, diese Färbung geht durch eine Spur eines Oxydationsmittel wie z. B. Eisenchlorid, Bromwasser, sehr verdünnte Salpetersäure in blauviolett über. Liebermann's Phenolreagens giebt eine violettrote, Fröhde's Reagens eine rotviolette Färbung. Fehling'sche Lösung und eine Lösung von Silbernitrat werden beim Kochen reduziert, erstere unter Kupferoxydulabscheidung, letztere setzt einen Metallspiegel ab. Leimlösung wird durch die Gerbsäure nicht gefällt.

Zur Analyse wurde die Bleiverbindung dargestellt, die mit absolutem Alkohol gewaschen und alsdann exsiccatortrocken zur Verwendung gelangte.

0,1158 g der Verbindung gaben 0,0854 g $PbSO_4$ = 50,39 Proz. Pb.
0,1365 g „ „ „ 0,099 g $PbSO_4$ = 49,56 „ Pb.
0,20375 g „ „ „ 0,10895 g PbO = 49,61 „ Pb.
0,1713 g „ „ „ 0,1260 g $PbSO_4$ = 50,27 „ Pb.

0,1666 g des Bleisalzes gaben 0,0398 g H_2O und 0,1693 g CO_2
2,65 Proz. H — 27,71 Proz. C.
0,1491 g der Gerbsäure lieferten 0,0798 g H_2O und 0,2894 g CO_2
5,92 Proz. H — 52,93 Proz. C.

Nach dem Resultate der Elementaranalyse wird sich für diese Gerbsäure die einfachste empirische Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$ berechnen.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{22}O_{10}$:
C 52,93 Proz.	C 52,87 Proz.
H 5,92 „	H 5,69 „

Eine derartige Verbindung würde unter der Voraussetzung dafs 2 Atome Blei zur Bildung des Bleisalzes erforderlich sind, 51,81 Proz. Blei erfordern, welche Zahl sich den gefundenen Daten nähert.

Ob die aufgestellte Formel den Thatsachen entspricht, wird nur ein Studium der Zersetzungsprodukte entscheiden können.

Das Kohlenhydrat.

Die bei dem Einengen des Alkohols freiwillig ausgeschiedenen Massen, sowie die von Gerbsäure und Harz befreite wässerige Flüssigkeit enthielten ein Kohlenhydrat, welches der Gruppe der Saccharosen oder Biosen angehörte, weil dasselbe erst nach der Inversion mittels Mineralsäuren auf Fehling'sche Lösung reduzierend wirkte. Zur Reinigung desselben von anhaftender Gerbsäure wurde die Flüssigkeit mit Bleiacetat versetzt und nach dem üblichen Entfernen des zur Fällung überschüssig angewandten Bleies durch Schwefelwasserstoff und Verjagen des letzteren mit absolutem Alkohol im Ueberschusse gemischt. Hierbei schied sich ein Teil des Kohlenhydrates

in hellen Flocken aus, die bei dem Vorhandensein von Wasser zu zähen Massen zusammenflossen. Der in der alkoholischen Lösung verbliebene Teil desselben wurde auf Zusatz von Aether gefällt.

Der Rückstand beider Fällungen liefs sich zu seidenartigen Fäden ausziehen und hinterblieb nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator als eine farblose vollkommen durchsichtige Masse, die keine Spur einer Krystallisation wahrnehmen liefs, stark hygroskopisch war und sich gegen Fehling'sche Lösung indifferent erwies.

Da das auf diese Weise erhaltene Kohlenhydrat aschenhaltig war, wurde es in absolutem Methylalkohol gelöst, um einerseits von den organischen Verbindungen zu befreien, andererseits eine Krystallisation zu erzielen. Auch nach dem Verdunsten des Methylalkohols bei niederer Temperatur konnte keine Krystallisation erlangt werden.

Nach zweimonatelangem Trocknen im Vakuumexsiccator wurde die Substanz zur optischen Prüfung verwandt.

1,8785 g des Kohlenhydrates wurden in 16,9285 g Wasser gelöst. Diese Lösung hatte bei 22° C. ein spez. Gewicht von 1,035 und lenkte den polarisierten Lichtstrahl um + 11,13° ab. Mithin (α) D = + 107,7°.

Eine andere Lösung, welche aus 0,9985 g Kohlenhydrat in 9,5810 g Wasser bestand, bei 18,5° C. ein spezifisches Gewicht von 1,0342 hatte und $^1/_2$ Stunde nach dem Lösen eine Drehung von + 10° 41′ = 10,68° zeigte, gab für (α)D den Wert + 109,53°.

Nach 24stündigem Stehen wurde eine Zunahme der Drehung um 18′ beobachtet.

0,1905 g des Kohlenhydrats lieferten bei der Verbrennung:

0,1196 g H_2O und 0,299 g CO_2 =
6,97 Proz. H — 42,80 Proz. C.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$:
C 42.80 Proz.	C 42,10 Proz.
H 6,97 „	H 6,43 „

Von weiteren Eigenschaften dieses Kohlenhydrates sei bemerkt, dafs es aus alkoholischer Lösung durch Strontiumhydrat gefällt wird, dafs aber auch durch Zersetzen dieser Verbindung durch Kohlensäure nur eine amorphe Masse erhalten wurde, die durch mehrmaliges Behandeln mit Aether ein weifses hygroskopisches Pulver lieferte.

Beim Erwärmen desselben mit Phloroglucin und Salzsäure trat Rotfärbung auf. Orcin wie Resorcin in Salzsäure gelöst färbte sich mit dem Kohlenhydrat ebenfalls rot. Mit dem Molisch'schen Reagens wurde eine violettrote Farbenzone erhalten, eine eben-

solche Färbung wurde mit einer Lösung von Kobaltnitrat und Kalilauge erzielt.

Bei der Destillation des Kohlenhydrates mit Salzsäure von 1,06 spez. Gewicht (5 g, des ersteren auf 100 ccm HCl) wurde nach der Methode von Tollens ein Destillat erhalten, dessen Dämpfe Anilinacetatpapier röteten, aber bei dem Zusatze von essigsaurem Phenylhydrazin nach dem vorherigen Neutralisieren des Destillats mit Natriumkarbonat nur eine Trübung gab und nach 6stündigem Stehen einen kaum greifbaren roten Niederschlag abschied. Die Quantität des hierbei gebildeten Furfurols dürfte etwa 1 Proz. betragen haben, da dieses diejenige Menge ist, welche in den Waschwässern gelöst bleibt.

Um Gewifsheit zu erlangen, ob das Furfurol seine Entstehung den Hexosen oder Pentosen verdankt, wurde die Phloroglucin-Salzsäure-Absatz-Methode von Tollens[1]) mit dem Kohlenhydrat ausgeführt. Auf die Einzelheiten der Ausführung sei auf das Original verwiesen und hinzugefügt, dafs in diesem Falle die Vorschrift in ihren Einzelheiten befolgt wurde, wobei es sich ergab, dafs der Absatz weder beim Filtrieren, noch beim Auswaschen die für Pentosen charakteristische violette Nüance zeigte und auch in alkoholischer Lösung keine Absorbtion zwischen D und E des Sonnenspektrums erkennen liefs. Zur Anwendung gelangte das Mikrospektroskop von Zeifs in Jena.

Auch ich konnte mich von der Sicherheit, mit welcher die Entdeckung minimaler Pentosemengen nach der Methode von Tollens gelingt, überzeugen.

Eine 9,43 proz. wässerige Lösung des Kohlenhydrates, die eine Anfangsdrehung von $10^{0}\,41'$ besafs, änderte nach dem Zusatze von 10,8 Proz. Salzsäure (1 : 2) in 24 Stunden ihre Aktivität. Letztere betrug $+\ 6^{0}\,52'$. Wurde dieselbe Lösung $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, so betrug die Drehung im 1 Dec.-Rohr $+\ 3^{0}\,36'$. Mit essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt, lieferte das ursprüngliche Kohlenhydrat kaum greifbare Mengen eines gelben Niederschlages, während die durch Hydrolyse derselben gebildeten Zuckerarten, wie es zu erwarten war, nach etwa $1^1/_2$ stündigem Kochen reichliche Mengen eines Osazons gaben.

Auf die nähere Bestimmung der bei der Hydrolyse gebildeten Zuckerarten mufs ich zur Zeit verzichten. Hier sei bemerkt, dafs alle Angaben, welche für das Kohlenhydrat gemacht sind, sich auf ein Präparat beziehen, welches bei 120^{0} C = 6,26 Proz. Wasser verlor.

Neben dem durch mäfsig verdünnten Alkohol nicht fällbaren Kohlenhydrat enthalten die Samen, wie früher bemerkt, ein durch letzteres Lösungsmittel fällbares Kohlenhydrat, welches seiner Konsistenz nach den Pflanzenschleimen angehört. Durch mehrmaliges Lösen in Wasser, welchem Essigsäure zugesetzt war, und nachheriges Fällen mittels Alkohol wurde ein Präparat erhalten, welches ohne Hinterlassung eines Rückstandes verbrannte. Verrieben stellte

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 29, p. 1204, Jahrg. 1896.

der Pflanzenschleim ein weifses Pulver dar, welches durch verdünnte Mineralsäuren besonders leicht hydrolysiert werden konnte. Pentosen konnten in den Produkten der Hydrolyse nicht erkannt werden.

Das Harzglycosid.

Die alkoholischen Auszüge der Pharbitissamen trübten sich auf Zusatz von Wasser milchig und setzten nach einiger Zeit ein gelbgefärbtes, mit Gerbsäure verunreinigtes Harz ab. Um letztere zu entfernen, wurde eine alkoholische Lösung des Harzes zuerst mit neutralem und hierauf mit basischem Bleiacetat versetzt. Die Bleiverbindung der Gerbsäure wurde bei dieser Behandlungsweise aus der alkoholischen Lösung gefällt, während das Glycosid in alkoholischer Lösung mit überschüssig angewandtem Bleiacetat gelöst blieb. Nach dem Entbleien durch Schwefelwasserstoff wurde das Glycosid durch heifses Wasser aus der Lösung gefällt und durch anhaltendes Waschen von freier Säure befreit.

Das Glycosid war zum gröfsten Teil in Aether unlöslich und konnte von dem in letzterem Lösungsmittel löslichen Anteil dadurch befreit werden, dafs eine konzentrierte alkoholische Lösung des Harzes durch absoluten Aether einige Mal gefällt wurde.

Der in Aether lösliche Anteil erwies sich als ein Gemenge, bestehend aus dem in Petroläther löslichen Fett und dem in Aether unlöslichen Harz.

Es ist dieses um so beachtenswerter, dafs nicht nur gesättigte Lösungen einiger Salze und Kohlenhydrate, sondern auch flüssige Fette, Harze in Lösung zu halten vermögen, wobei derartige Mischungen einigen Lösungsmitteln gegenüber ein von der Muttersubstanz abweichendes Löslichkeitsverhältnis besitzen können.

Die Gesamtausbeute an reinem Glycosid aus 1 kg Samen betrug 34 g, während der in Aether lösliche Teil, aus obigem Gemenge bestehend, 1,8 g ausmachte.

Von einer ausführlichen Untersuchung des Glycosides mufste wegen der erhaltenen, verhältnismäfsig geringen Quantität desselben Abstand genommen werden. Die erhaltenen Resultate aber sind genügend, um die Verschiedenheit dieses Harzglycosides von dem Convolvulin zu beweisen.

Obgleich diese Glycoside sich einander in ihren Löslichkeitsverhältnissen und in analytischer Beziehung fast gleichen, besitzen einige Spaltungsprodukte in physikalischer Hinsicht manche wesentliche Unterschiede, welche die Identität in Frage stellen mufsten.

Von sonstigen Eigenschaften des Harzglycosides sei hervorgehoben, dafs es in Petroläther, Aether und Benzol unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich war. Letztere Lösung reagierte gegen Lackmus neutral. Alkalien zersetzen das Glycosid, indem es dann durch Wasser seine Fällbarkeit einbüfste. Wurde Salzsäure zu einer solchen Lösung hinzugethan, dann trat nur eine minimale Fällung eines weifsen flockigen Körpers ein. Die Lösung des Harzes in Alkalihydraten erwies sich gegen Fehling'sche Lösung indifferent,

während nach vorherigem Kochen mit Mineralsäuren Reduktion unter Kupferoxydulbildung erfolgte.

Diesen Eigenschaften nach, besitzt das Harz die charakteristischen Merkmale, welche für alle bisher untersuchten Convovulaceenharze erkannt wurden. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es gelb gefärbt, nach längerem Stehen oder auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid, Bromwasser oder Salpetersäure trat Rotfärbung auf. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Bei 145° C. wird das Glycosid zähflüssig, um bei 188° C. braun und dünnflüssig zu sein.

Eine alkoholische Lösung des Glycosides, von 1,2148 g in 15,6947 g Alkohol, welche bei 24° C. eine Dichte von 0,811 besafs, gab eine Ablenkung von — 2° 45'. Mithin für (a)D — 43,78°. Die Verbrennungen, welche mit bei 100° C. getrockneter Substanz im offenen Rohre ausgeführt wurden, gaben nachstehende Werte:

0,2792 g des Glycosides gaben 0,2033 g H_2O und 0,5579 g CO_2. 8,08 Proz. H — 54,49 Proz. C.

0,2385 g desselben gaben: 0,1767 g H_2O — 0,472 g CO_2, 8,23 Proz. H. — 53,96 Proz. C.

0,1935 g desselben gaben: 0,1396 g H_2O -- 0,3892 g CO_2. 8,01 Proz. H. — 54.85 Proz. C.

Mittel = Proz. 8,10 H; 54,43 Proz. C; 37,47 Proz. O.

Dieselbe prozentische Zusammensetzung wurde von mir für das Convolvulin[1]) erhalten. Dort ergab das Mittel 54,57 Proz. C. und 8,09 Proz. H.

Während aber die spezifische Drehung des Convolvulin's — 36,9° betrug, wurde für das Glycosid aus *Pharbitis Nil* eine solche von — 43.78° ermittelt.

Den Alkalihydraten gegenüber verhält sich das Glycosid dem Convolvulin analog, es zerfällt in eine Glycosidsäure, flüchtige und nichtflüchtige Fettsäuren. Dieser Eigenschaft nach zu urteilen ist es sehr wahrscheinlich, dafs alle Convolvulaceenglycoside nicht einfache Säureanhydride, sondern Laktone sind. Um die Alkalimenge zu erfahren, welche zu einer derartigen Veränderung erforderlich ist wurden 0,6465 g Glycosid mit 10 ccm $^2/_5$ norm. KHO übergossen und nach eingetretener vollständiger Lösung mit $^2/_5$ norm. Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurücktitriert. Zu letzterer Operation wurden 5,4 ccm $^2/_5$ norm. HCl verbraucht, mithin waren 4.6 ccm $^2/_5$ norm. KHO = 15,93 Proz. zur Zersetzung erforderlich gewesen. Wurde diese Mischung mit 10 ccm normaler Schwefelsäure versetzt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, so verbrauchte das Destillat, welches sauer reagierte, zur Sättigung 1,1 ccm $^2/_5$ norm. KHO = 3,82 Proz. KHO.

0,9555 g desselben Glycosides verlangten nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen mit 15 ccm $^2/_5$ norm. KHO bei der Siedehitze des Wasserbades 8,4 ccm $^2/_5$ norm. KHO = 19,69 Proz. KHO. Die aus dieser Glycosidmenge erhaltene Quantität flüchtiger Säure erforderte zur Sättigung 1,7 ccm $^2/_5$ norm. KHO = 3,99 Proz. KHO.

Auch in dieser Hinsicht besteht zwischen dem Glycoside der *Pharbitis Nil* und dem Convolvulin Verschiedenheit. Das Convolvulin

[1]) Pharm. Zeitschrift für Rufsland 1894

verbrauchte zur Oxydation im Mittel 13,73 Proz. KHO, während im vorliegenden Falle 15,93 Proz. erforderlich waren.

Untersuchung der Oxydationsprodukte, welche durch Einwirkung von Alkalihydraten auf das Glycosid entstehen.

Dieselben Veränderungen, welche die bis hierzu untersuchten Convolvulaceenglycoside durch Alkalihydrate erleiden, erfährt auch das Glycosid von *Pharbitis Nil.* Es wird, wie es vorausgeschickt sein möge, in eine Glycosidsäure, welche mit der Convolvulinsäure isomer ist, eine in Aether lösliche, durch Wasserdämpfen nicht flüchtige Oxysäure und mit Wasserdämpfen flüchtige Säuren mit 5 Kohlenstoffatomen zerlegt.

15 g des Glycosides wurden mit der entsprechenden Menge Barythydrat in kleinen Quantitäten bei Gegenwart von Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde zur Trennung der einzelnen Produkte nach der bei der Untersuchung anderer Convolvulaceenharze mitgeteilten Methode[1]) verfahren.

a) Ueber die Eigenschaften der in Aether unlöslichen Glycosidsäure. Dieselbe stellte ein vollkommen weifses amorphes Pulver dar, das bei Gegenwart von Feuchtigkeit zu einer farblosen amorphen firnisartigen Masse zerflofs. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen dieselben unter Abscheidung einer Fettsäure und eines Kohlenhydrates.

In Alkohol ist sie leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Die wässerige Lösung derselben gab mit Alkalikarbonaten nur eine spärliche Kohlensäureentwickelung, doch rötete sie Lackmus. Die Salze der Alkalien und die der alkalischen Erden, sowie die durch Wechselwirkung von neutralen Schwermetallsalzen auf diese erhaltenen Verbindungen sind in Wasser leicht löslich. Die im Vacuumexsiccator getrocknete Substanz wurde zwischen 156—162° C. zähflüssig und färbte sich zugleich dunkel.

Eine wässerige Lösung der Säure von 0,9149 g in 9,4324 g, welche bei 17° C. ein spezifisches Gewicht von 1,0231 hatte, lenkte den polarisierten Lichtstrahl um 4° 37,5′ nach links ab. Demnach ergiebt sich für $(\alpha)D$ — 46,62°.

Die Verbrennungen, welche mit derselben Verbindung ausgeführt wurden, führten zu nachstehenden Werten:

0,1548 g Glycosidsäure gaben 0,2973 g CO_2 und 0,1095 g H_2O
52,37 Proz. C. — 7,85 Proz. H.

0,1201 g derselben lieferten 0,229 g CO_2 und 0.0843 g H_2O
51,99 Proz. C. — 7,79 Proz. H.

Die Baryumverbindung der Säure, welche durch Neutralisation mit Barythydrat und Fällung des überschüssigen Hydrates durch Kohlensäure erhalten wurde, stellte ein weifses hygrokospisches, neutral reagierendes Pulver dar, das zur Analyse bei 100° C getrocknet wurde.

[1]) „Zeitschrift des Allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins“ 1895, No. 18 etc.

0,3045 g der Baryumverbindung gaben 0,0261 g Ba CO_3 = 5,96 Proz. Ba
0,225 g derselben gaben 0,0194 g Ba CO_3 = 5,99 Proz. Ba
0,2013 g derselben lieferten 0,1315 g H_2O und 0,3537 g CO_2 = 7,25 Proz. H — 48,43 Proz. C.

Werden der Uebersicht halber die für die Glycosidsäure aus *Pharbitis Nil* erhaltenen Resultate denjenigen gegenüber gestellt, welche die Convolvulinsäure ergeben hatte, so tritt die Uebereinstimmung beider Verbindungen zu Tage:

Glycosidsäure aus *Pharbitis Nil:*	Convolvulinsäure:
C 52,37 — 51,99 Proz.	C 51,83 Proz.
H 7,85 — 7,79 "	H 7,89 "
(α) D — 46,62°	(α) D — 45,30°
Baryumverbindung derselben:	Barytsalz derselben:
C 48,43 Proz.	C 48,26 Proz.
H 7,25 "	H 7,45 "
Ba 5,99 — 5,96 Proz.	Ba 6,15 "

Wenngleich aus diesen analytischen Daten die Identität beider Substanzen außer Frage gestellt wäre, so müßte eine solche Annahme durch die Identität ihrer Spaltungsprodukte in chemischer wie physikalischer Hinsicht eine Bestätigung finden; da dieses aber in diesem Falle nicht zutrifft, denn die durch Hydrolyse aus der Glycosidsäure neben Kohlenhydrat erhaltene Fettsäure weicht von der Convolvulinolsäure, welche aus Convolvulinsäure erhalten wird, im Schmelzpunkte erheblich ab, so kann die Glycosidsäure aus dem Glycoside von *Pharbitis Nil* mit der Convolvulinsäure nur isomer, aber nicht identisch sein.

b) Neben der Glycosidsäure wurde eine in Aether lösliche amorphe Säure erhalten, welche in ihrer wässerigen Lösung stark sauer reagierte und Alkalikarbonate unter lebhaftem Aufbrausen zersetzte.

Zur Gewinnung der Barytverbindung wurde die wässerige Lösung der Säure mit frisch gefälltem Baryumkarbonat einige Zeit auf dem Wasserbade digiriert.

Aus der bis zur Sirupkonsistenz eingedampften Lösung des Barytsalzes krystallisierte eine Verbindung der Säure in weißen porzellanartigen Drusen, die in Wasser leicht löslich waren und aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisiert wurden. Aus der hinterbliebenen Mutterlauge wurde die Verbindung, nachdem eine kleine Menge Alkohol zugefügt war, durch absoluten Aether als flockiger amorpher Niederschlag gefällt. Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,2040 g der krystallisirten Baryumverbindung lieferten 0,218 g CO_2 und 0,0992 g H_2O = 32,16 Proz. C und 5,40 Proz. H.
im Schiffchen verblieben 0,1012 g Ba CO_3 = 34 49 Proz. Ba.

0,193 g des aus der Mutterlauge isolierten Salzes hinterließen beim Verbrennen 0,0944 g Ba CO_3 = 34,0 Proz. Ba.

Diesen Daten zufolge würde die Formel, welche der Barytverbindung erteilt werden kann, $C_{10}H_{18}BaO_6 + H_2O$ sein. Eine derartige Säure wäre zweibasisch und als eine Tetroxydecylsäure anzusprechen. Es sei hier darauf hingewiesen, daß eine derartige Säure auch bei der Oxydation des Jalapin's [1]) erhalten wurde.

[1]) „Zeitschrift des Allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins" 1895, No. 18 u. ff.

Da die vorhandene Quantität des Barytsalzes die Darstellung anderer Verbindungen nicht erlaubte, so wurde das Verhalten desselben gegen einige Reagentien geprüft.

In der konzentrierten wässerigen Lösung des Salzes entstand auf Zusatz von Silbernitrat ein weifser Niederschlag, der sich in Wasser und Alkohol leicht löste. Eisenchlorid rief in der wässerigen Lösung des Salzes eine rote Färbung hervor. Auch Kupferchlorid färbte sich mit derselben blau, doch schied sich beim Erwärmen der Lösung ein grüngefärbtes basisches Salz ab. Zinkacetat wie Quecksilberchlorid lieferten keine Fällungen.

c) Neben den genannten Produkten, welche sich bei der Oxydation des Glycosides durch Barythydrat bildeten, wurde ebenfalls, wie es bei anderen Convolvulaceenharzen nachgewiesen worden, die Anwesenheit von mit Wasserdämpfen flüchtigen Säuren nachgewiesen. Die Quantität der letzteren, welche aus 15 g Glykosid erhalten werden konnte, war zu gering, um eine Trennung durch fraktionierte Destillation zu bewerkstelligen, deshalb wurde die Silberverbindung dargestellt. Die ersten Tropfen des mit Wasserdämpfen bei Luftverdünnung abgetriebenen Destillates waren milchig getrübt und schieden die flüchtigen Säuren in Form von Fetttröpfchen, die spezifisch leichter als Wasser waren, ab. Letztere liefsen beim Abkühlen die Bildung vereinzelter Krystalle erkennen und lösten sich verhältnismäfsig schwer in Wasser.

Aus dem genannten Destillat wurde nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak durch Silbernitrat das Silbersalz als weifser krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich in viel kaltem Wasser teilweise löste und bei Lichtabschlufs, im Vakuum getrocknet, ein weifses Pulver darstellte.

0,1777 g desselben gaben 0,0935 g Ag = 52,6 Proz. Ag.
0,2611 g desselben gaben 0,1370 g Ag = 52,47 Proz. Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_9AgO_2$ — $C_5H_7AgO_2$
Ag = 52,54 Proz.	Ag = 51,67 Proz. — 52,17 Proz.

Die gefundenen Werte nähern sich denjenigen, welche eine Silberverbindung der Angelicasäurereihe beansprucht, wobei es nicht ausgeschlossen ist, falls in Betracht gezogen wird, dafs, da das Silbersalz nicht umkrystallisiert war, hier ein Gemenge der Silbersalze einer der Valeriansäuren mit dem einer der Angelicasäuren vorliegen kann. Ein solches Gemenge ist auch bei der Einwirkung des Barythydrates auf Jalapin, Turpethin[1]) und Ipomoein[2]) von mir beobachtet worden.

Werden das Glykosid, wie die Glykosidsäure, der Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren unterworfen, so wird auch hier analog dem Verhalten der bis hierzu untersuchten Convolvulaceenglykoside die Anwesenheit eines Kohlenhydrates und einer in Wasser unlöslichen respektive schwerlöslichen Fettsäure, welche mit den alkalischen Erdmetallen in Wasser schwer lösliche Verbindungen bildet, konstatiert.

10 g Glykosidsäure wurden am Rückflufskühler mit 8 Proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt. Es

[1]) l. c.

[2]) Pharm. Zeitschrift für Rufsl. 1893, No. 1 etc.

hatten sich ölige Tropfen eines Körpers ausgeschieden, welche beim Erkalten erstarrten, während die Flüssigkeit von einem Magma Krystallnadeln erfüllt war, die beim Erwärmen wiederum ölige Tropfen bildeten. Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit enthielt ein Kohlenhydrat, welches den Hexosen angehörte, während Pentosen nicht unter den Produkten der Hydrolyse nachgewiesen werden konnten.

Zur Charakterisierung des Kohlenhydrates, welches nach dem Entfernen der Schwefelsäure als eine hellgelbe amorphe Masse erhalten wurde, sei gesagt, daſs dasselbe rechtsdrehend war, Fehling'sche Lösung reduzierte, beim Erwärmen mit Orcin in Salzsäure und Phloroglucin in Salzsäure Rotfärbung hervorrief. Mit Hefe versetzt, ging das Kohlenhydrat in alkoholische Gährung über und lieferte mit essigsaurem Phenylhydrazin nach $1^1/_2$ stündigem Kochen ein sich in gelben Krystallnadeln ausscheidendes Osazon.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hinterblieb das Osazon in hellgelb gefärbten Krystallnadeln, die nach dem Trocknen bei 110° C. bei raschem Erhitzen einen Schmelzpunkt von 208—210° C. aufwiesen.

0,2064 g des Osazons gaben bei 738 mm Atmosphärendruck und einer Temperatur von 21° C = 30,5 ccm feuchten N = 16,35 Proz.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2$
N 16,35 Proz.	N 15,64 Proz.

Diesen Resultaten zufolge ist es nicht ausgeschlossen, daſs das Kohlenhydrat + Glycose sei.

Der in öligen Tropfen erstarrende Körper besaſs die Eigenschaften einer Säure und wurde zwecks weiterer Reinigung an Barythydrat gebunden. Aus dem Barytsalze, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert worden war, wurde durch Salzsäure die Säure in Freiheit gesetzt.

Nachdem diese Operation zweimal ausgeführt war, muſste von einer weiteren Reinigung Abstand genommen werden, weil die Quantität der freigemachten Fettsäure nur noch zur Darstellung eines Silbersalzes ausreichte.

Die so erhaltene Fettsäure, welche durch Tierkohle entfärbt worden war, erwies sich gegen Silbernitrat indifferent und erstarrte zu einer weiſsen undeutlich krystallisinischen Masse, die in Alkohol und Aether leicht, in heiſsem Wasser aber äuſserst wenig löslich war. Beim Glühen auf dem Platinbleche verbrannte sie ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Der Schmelzpunkt derselben lag bei 68,5° C. Aus den Waschwässern krystallisiert beim Verdampfen bis auf einen kleinen Rückstand eine Säure in langen Nadeln, die den Schmelzpunkt von 99° C. besaſs; letztere gab aber beim Verbrennen einen natronhaltigen Rückstand, so daſs die Wahrscheinlichkeit, daſs eine mit dem Natronsalz verunreinigte Säure, die einen höheren Schmelzpunkt vorgetäuscht hatte, hierin eine Stütze gewinnt.

Daſs der für die Säure gefundene Schmelzpunkt von 68,5° C. durch weiteres Fraktionieren wird erhöht werden können, steht auſser Zweifel. Derselbe genügt aber, die gegenwärtige Annahme, daſs das Glycosid der Pharbitis nicht mit Convolvulin identisch sei, zu

bestätigen. Das durch Wechselzersetzung des Ammoniaksalzes der Säure mit Silbernitrat erhaltene Silbersalz färbte sich beim andauernden Waschen mit Wasser gelb und lieferte, selbst bei Lichtausschlufs im Vakuum getrocknet, ein dunkelgelbes Pulver.

0.382 g desselben hinterliefsen nach dem Glühen 0,0970 g Ag gleich 25,39 Proz. Ag.

Aus den bei der Reinigung der Säure hinterbliebenen Waschwässern wurde durch Salzsäure eine Säure von weicher Konsistenz abgeschieden, die einen Schmelzpunkt von 60,3° C. aufwies.

Um die Quantität der Spaltungsprodukte des Glycosides annähernd festzustellen, wurden 2,217 g desselben mit $^1/_2$ Norm. Na OH bis zur Lösung versetzt und hierauf mit 8 Proz. Schwefelsäure der Hydrolyse unterworfen. Die ausgeschiedene Fettsäure wurde auf ein gewogenes Filter gesammelt und bei 60° C. getrocknet = 0,422 g = 19,03 Proz. Hierbei wurde aufser Acht gelassen diejenige Quantität, welche in der säurehaltigen Flüssigkeit gelöst blieb.

5 ccm Fehling'sche Lösung wurden durch 1,13 ccm des auf 70 ccm aufgefüllten schwefelsäurehaltigen Filtrates, aus welchem durch Wasserdampf die flüchtige Säure entfernt war, reduziert. Den Reduktionswert für + Glycose zu Grunde legend, käme dieses einem Prozentgehalt von 77,68 Proz. gleich.

Das säurehaltige Destillat verlangte zur Sättigung 4,4 ccm $^2/_5$ norm. KHO. Dieses auf $C_5 H_{10} O_2$ berechnet, würde einen Prozentgehalt von 8,09 geben.

Das Resultat der vorstehenden Untersuchung über die Bestandteile der Pharbitissamen läfst sich in Kürze folgendermafsen zusammen fassen:

1. Das fette Oel der Samen besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure, Essigsäure und Stearinsäure vom Schmelzpunkt 54° C., aufserdem ist in ihm eine kleine Quanität Lecithin enthalten.
2. Die Samen enthalten eine eisengrünende Gerbsäure von der elementaren Zusammensetzung $C_{17} H_{22} O_{10}$ welche eine gelbgefärbte Bleiverbindung mit 50,33 Proz. Blei liefert.
3. Ferner ist in ihnen ein Kohlenhydrat, welches zur Gruppe der Saccharosen gehört, vorhanden. Letzteres lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab und gab für (α) D den Wert + 109,53°. Für dasselbe schlage ich die Benennung „Pharbi-tose" vor.
4. Das Harzglycosid ist in Wasser unlöslich, stickstofffrei, lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ab und besitzt mit dem Convolvulin gleiche prozentische Zusammensetzung der Elementarbestandteile, ist mit ihm aber nicht identisch.

   Alkalihydrate zerlegen das Glycosid in eine mit der Convolvulinsäure isomere Glycosidsäure, eine Tetroxydecylsäure und in mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäuren, vermutlich Methyläthylessigsäure und Tiglinsäure.

   Die Glycosidsäure ist in Aether unlöslich und zerfällt durch Mineralsäuren in ein Kohlenhydrat (+ Glycose) und eine Fettsäure vom Schmelzpunkt 68,5° C. die aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Convolvulinolsäure isomer ist.

Ueber Digitoxin.

Von H. Kiliani.

(Eingegangen den 6. VII. 1896.)

Im vorigen Jahre berichtete ich[1]), dafs Aether aus den wässerigen, ganz besonders aber aus den alkoholischen Extrakten der Digitalisblätter eine schön krystallisierende Substanz aufnimmt, welche zweifellos ein Glycosid ist. Obwohl letztere Eigenschaft nach Schmiedeberg's Angabe dem Digitoxin fehlen sollte, sprachen doch schon damals mancherlei Gründe für eine mögliche Identität der beiden Präparate, so dafs ich mich veranlafst sah, meine „Krystalle aus Aether" bis zur definitiven Aufklärung der Sache als β-Digitoxin zu bezeichnen.

Die nachstehenden Ausführungen sollen nun zunächst die Beweise für die thatsächliche Identität der erwähnten Körper liefern und dann neue Beiträge zur Kenntnis des Digitoxins und seiner Spaltungsprodukte bringen. Leider ist dieser zweite Teil der Arbeit reihe an negativen Ergebnissen, und wo positive vorliegen, erscheinen dieselben sehr ergänzungsbedürftig. Wenn ich trotz dieses Mangels das Ganze der Oeffentlichkeit übergebe, so bestimmen mich dazu zwei Gründe: einerseits ist zur Zeit mein Material völlig aufgebraucht, neues aber im günstigsten Falle erst in einigen Monaten zu beschaffen; andererseits hat sich herausgestellt, dafs mir früher betreffs der Zusammensetzung des Glycosides ein wesentlicher Irrtum unterlief, dessen Berichtigung ich nicht länger hinausschieben möchte.

Identität von α- und β-Digitoxin. Da die Firma Merck ausdrücklich angiebt, dafs das Digitoxin, welches sie jetzt in den Handel bringt, nach Schmiedeberg's Methode bereitet wird, ersparte ich mir die Mühe, das α-Digitoxin selbst darzustellen, ich bezog vielmehr eine gröfsere Menge desselben von Merck und verglich dasselbe auf's Genaueste mit meinem β-Digitoxin. Das neuerdings von jener Fabrik übersandte Präparat war entschieden reiner als jenes, welches ich im vorigen Jahre unter den Händen gehabt hatte; es schied sich aus heifsem 85 prozentigem Alkohol sofort in durch aus einheitlichen, farblosen Krystallblättern ab. Zu meiner Ueber-

[1]) Dieses Archiv 233, Heft 4.

raschung erhielt ich aber bei der Analyse dieser Krystalle fast genau dieselben Zahlen wie im Vorjahre, während ich damals vermutet hatte, der höhere Kohlenstoffgehalt, welchen Schmiedeberg's und Merck's Digitoxin aufwiesen, sei einer Verunreinigung zuzuschreiben. Dies veranlaſste mich, noch eine gröſsere Anzahl von Analysen meines β-Digitoxins, sowie des β-Digitoxigenins unter Anwendung von pulverförmigem Kupferoxyd auszuführen, wobei sich bald zeigte, daſs ich hier für den Kohlenstoff zu niedrige Zahlen, beim α-Digitoxin aber zufällig annähernd richtige Werte gefunden hatte.

Analysen von wasserfreiem α-Digitoxin:

	I.	II.	Schmiedeberg
C	63,14	63,45	63,60
H	8,68	8,60	8,50

Analysen von wasserfreiem β-Digitoxin:

	früher	jetzt I.	jetzt II.	jetzt III.	jetzt IV.
C	62,06	63,66	63,36	63,21	63,91
H	8,67	8,13	8,34	8,51	8,68

Der Widerspruch betreffs der Zusammensetzung ist also beseitigt. Weiterhin zeigen beide Präparate, wenn sie aus Alkohol umkrystallisiert wurden, den gleichen Schmelzpunkt 145° und sie verhalten sich auch bei der Spaltung vollkommen gleich. Ich habe aus α-Digitoxin das Digitoxigenin und die Digitoxose in ganz gleicher Weise und mit genau denselben Eigenschaften gewonnen, wie aus dem β-Digitoxin. Ferner ergab sich bei der Prüfung der α- und β-Körper mit eisenhaltiger Schwefelsäure[1]) nicht die geringste Differenz in dem beiderseitigen Verhalten und endlich konstatierte noch Herr Prof. Boehm Uebereinstimmung in der pharmakologischen Wirkung. Die Präfixa α und β sind also überflüssig, Schmiedeberg's Digitoxin ist sicher ein Glycosid und dasselbe kann aus den Extrakten der Blätter mittels Aether gewonnen werden. Von der mutmaſslichen Formel des Glycosids wird später die Rede sein.

Eigenschaften des Digitoxins. Betreffs des äuſserst charakteristischen Verhaltens des Glycosids zu eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure sei auf meine frühere Publikation hingewiesen.

---

[1]) Dieses Archiv 234, Heft 4.

Digitoxin löst sich in heifsem Wasser kaum mehr als in kaltem Verteilt man Digitoxin in letzterem und setzt Gerbsäurelösung hinzu, so verändern die Krystalle ihr Aussehen nicht und das Wasser wird auch nicht milchig trüb; das Glycosid dürfte demnach kaum durch Gerbsäure fällbar sein.

Beim Erhitzen von 0,3 g wasserfreiem Digitoxin mit konz. Jodwasserstoffsäure im Apparate von Zeisel bekam ich keine Spur von Jodsilber, wonach weder das Glycosid noch eines seiner Spaltungsprodukte Methoxyl enthalten würde.

Spaltung des Digitoxins. Die früher für diesen Zweck empfohlene Methode hat inzwischen einige kleine, aber wesentliche Verbesserungen erfahren und soll deshalb hier vollständig wiedergegeben werden.

Man übergiefst 1 T. lufttrockenes Glycosid mit 10 T. eines Gemisches von 8 T. 50 prozentigem Alkohol und 2 T. konz Salzsäure (1,19). Bei fleifsigem Umschwenken der vor Verdunstung geschützten Mischung, deren Umgebung keine höhere Temperatur als 25° C. besitzen soll, löst sich das Digitoxin (auch bei Verarbeitung gröfserer Mengen) in längstens 4—5 Stunden auf. Man giebt dann sofort 5 T. Wasser hinzu, reibt die Glaswand kurze Zeit, verschliefst und läfst ruhig stehen. Die Krystallisation beginnt nach wenigen Minuten, bedarf aber zu ihrer Vollendung mindestens 6 Stunden; sie erreicht das Maximum, wenn man das Gefäfs schliefslich noch über Nacht in einen kühlen Raum (nicht in Eis) stellt. Das ausgeschiedene Digitoxigenin wird abgesaugt, zuerst mit 30-, dann mit 20 prozentigem Alkohol, endlich mit Wasser gewaschen und trocken geprefst. Filtrat und Waschflüssigkeit werden vereinigt und zweimal mit Chloroform geschüttelt. Dieses entwässert man mittels Natriumsulfat und destilliert es ab; den hierbei verbleibenden Sirup spült man mit 50 prozentigem Alkohol in eine Schale und erhitzt auf dem Wasserbade bis zum gänzlichen Verjagen des Chloroforms, wobei sich noch eine beträchtliche Menge von Digitoxigenin in derben Krystallen abscheidet. Die vom Chloroform getrennte wässerige Zuckerlösung dagegen wird durch Schütteln mit der entsprechenden Menge Silberoxyd von der Salzsäure befreit, filtriert und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum zum Sirup verdunstet. Dieser verwandelt sich leicht in

einen Krystallkuchen, den man auf Thon drückt und hier 24 Stunden beläfst, wodurch die Krystalle der Digitoxose nahezu rein weifs werden.

Digitoxigenin. Betreffs der Reinigung des Rohproduktes, dessen Menge regelmäfsig 30—33 Proz. des Ausgangsmaterials beträgt, sind meine früheren Angaben zu benutzen. Nur empfiehlt es sich die alkoholische Lösung nach ihrer Sättigung mit Wasser ganz ruhig stehen zu lassen. Hierbei scheidet sich nämlich das Digitoxigenin im sehr charakteristischen, farblosen Krystallen ab, deren Aussehen sofort für ihre Reinheit und Einheitlichkeit Zeugnis ablegt. Sobald auch bei ruhigem Stehen zwischen diesen Krystallen feinkörnige, weifse Wärzchen auftreten, ist das Material unrein. Derartige Ausscheidungen erhält man z. B regelmäfsig aus den letzten, beim Umkrystallisieren abfallenden Mutterlaugen.

Digitoxigenin beginnt bei 225° zu erweichen und ist bei 230° unter Gelbfärbung ganz geschmolzen. Dasselbe enthält ebenfalls mehr Kohlenstoff, als ich früher gefunden hatte; zu den hier angeführten Analysen wurde pulverförmiges Kupferoxyd benutzt.

I. 0,1324 g vakuumtrockene Substanz aus Merck's Digitoxin gaben 0,3582 g CO_2 und 0,1084 g H_2O.

II. 0,1667 g desgleichen 0,4495 g CO_2 und 0,1335 g H_2O.

III. 0,1655 g Spaltungsprodukt meiner „Krystalle aus Aether“ lieferten 0,4472 g CO_2 und 0,1298 g H_2O.

	Berechnet für:		Gefunden:		
	$C_{17}H_{24}O_3$	$C_{22}H_{32}O_4$	I.	II.	III.
C	73,91	73,33	73,78	73,54	73,69
H	8,69	8,88	9,09	8,89	8,71.

Früher hatte ich die Formel $C_{21}H_{32}O_4$ (mit 72,41 Proz. C) angenommen, welche jedenfalls unrichtig ist. Von den hier neu aufgestellten Formeln scheint die zweite, $C_{22}H_{32}O_4$ die richtige zu sein; wenigstens spricht dafür der Metallgehalt einer hübsch krystallisierenden Kaliumverbindung des Digitoxigenins, zu welcher man auf folgendem Wege gelangt:

Man löst das Digitoxigenin in 5 T. warmen 5prozentigen Alkohols, giebt nach dem Erkalten 1 Mol. KOH (in wässeriger Lösung 1:5) hinzu und läfst in verschlossenem Gefäfse stehen. Nach 2 Stunden hat sich unter Gelbfärbung der Flüssigkeit eine schöne Krystallkruste gebildet; die abgegossene Mutterlauge liefert

beim Verdunsten im Vakuum noch eine zweite, schwächere Krystallisation, enthält aber aufserdem ziemlich viel gelbe, amorphe Substanz. Die rohen Krystalle werden auf Thon gebracht, hier durch Auftropfen von möglichst wenig Wasser gereinigt, getrocknet und im Minimum von kaltem Methylalkohol gelöst. Fügt man hierauf das mehrfache Volumen Aether hinzu, so erhält man prächtige farblose Warzen von perlmutterglänzenden Blättern, leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Wasser, mäfsig löslich in Aethyl-, leicht in Methyl-Alkohol, unlöslich in Aether.

0,2462 g. vacuumtrockene Substanz lieferten 0,0408 g. ClK.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{17}H_{23}O_3K$	$C_{22}H_{31}O_4K$	
K	12,42	9,79	8,69.

Zur Ausführung einer zweiten Bestimmung fehlt mir leider augenblicklich das Material.

Vielleicht wäre noch Trocknung bei 100° nötig gewesen, um einen vollkommen richtigen Wert zu erhalten. Jedenfalls hat aber die zweite Formel bedeutend gröfsere Wahrscheinlichkeit für sich, denn sowohl das Aussehen der Krystalle als auch der Verlauf der Kaliumbestimmung selbst lassen mir ein Manko von nahezu 4 Proz., wie es sich bei Annahme der ersteren Formel ergeben würde, ganz unmöglich erscheinen.

Die Krystalle bläuen befeuchtetes rotes Lackmuspapier stark; ihre Bildung beruht auf der Gegenwart eines Phenolhydroxyls, nicht auf jener eines Carboxyls, denn kochendes kohlensaures Alkali löfst Digitoxigenin nicht auf, wohl aber scheint nach einem vorläufigen Versuche obige Kaliumverbindung auch durch Erhitzen des Digitoxigenins mit wäfseriger Kalilauge in einer Druckflasche gewinnbar zu sein und zwar in besserer Ausbeute und ohne Bildung von schmierigen Nebenprodukten, wie sie bei Anwendung von Alkohol ziemlich reichlich auftreten.

Die kalt gesättigte wässerige Lösung der Kaliumverbindung giebt mit Chlorbaryum wie mit Chlorcalcium schön krystallisierende Ausscheidungen; die Barymverbindung ist schwerer löslich, als jene des Calciums

Versetzt man eine wässerig alkoholische Lösung der Kaliumverbindung mit Essigsäure, so krystallisiert wieder Digitoxigenin

vom Schmelzpunkte 225—230° aus, ein Beweis, dafs lediglich Wasserstoff durch Kalium ersetzt war.

Phenylhydrazin, salzsaures Semicarbazid und Hydroxylamin reagieren, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, nicht auf Digitoxigenin.

Läfst man bei der Spaltung des Digitoxins die Mischung zu lange stehen oder ist dabei die Temperatur der Umgebung eine zu hohe, so wird die Ausbeute an Digitoxigenin eine wesentlich geringere, namentlich bekommt man dann letzteres gemengt mit einer gröfseren Quantität der schon beim Umkrystallisieren des Rohproduktes erwähnten, weifsen Wärzchen. Diese Beobachtung gab Veranlassung zu folgendem Versuche:

Einige Dezigramm Digitoxigenin wurden mit 10 T. einer Mischung gleicher Gewichtsteile von 95 prozentigem Alkohol und konz. Salzsäure (1,19) übergossen; dasselbe löste sich allmählich auf. Nach 24 Stunden, wobei nur eine Spur von Gelbfärbung auftrat, wurde mit Wasser gesättigt. Es entstand rasch starke Krystallisation von weifsen Wärzchen, deren Schmelzpunkt weit unter jenem des Digitoxigenins lag. Man scheint also auf diesem Wege eine weitere Spaltung erzielen zu können.

Meine frühere Angabe, dafs Digitoxigenin in konz. Salzsäure und in englischer Schwefelsäure keine Farbenerscheinung hervorruft, bedarf der Berichtigung. Wenn man nicht allzuwenig Substanz anwendet, welchen Fehler ich wahrscheinlich damals beging, wird die konz. Schwefelsäure grün und die eisenhaltige Schwefelsäure rot gefärbt.

Digitoxose. Zur völligen Reinigung des nach früher gegebener Vorschrift gewonnenen, thontrockenen Zuckers löst man denselben im Minimum von kaltem Methylalkohol, filtriert nötigenfalls, giebt das mehrfache Volumen Aether hinzu und läfst unter Schutz vor Verdunstung stehen. Es bilden sich ziemlich rasch prächtige, teils prismatische, teils tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 101°, deren Analyse jetzt nahezu die gleichen Werte ergab wie früher.

0,2058 g vakuumtrockene Substanz gaben 0,3676 g CO_2 und 0,1524 g H_2O.

Gefunden:

	früher	jetzt
C	48,91	48,71
H	8,54	8,23

Diese Zahlen schließen Formeln mit C_4, C_5, C_7 und C_8 vollkommen aus, passen aber außer auf die seinerzeit angenommene Formel $C_6H_{12}O_4$ auch auf $C_9H_{18}O_6$ (ber. C 48,65 Proz., H 8,11 Proz.).

Alle Versuche, eine bestimmte Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu treffen, blieben bisher ohne Erfolg.

Phenylhydrazin als solches, oder als Acetat, bei Gegenwart oder auch bei Ausschluß von Wasser (Anwendung von absolutem Alkohol) veranlaßt bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung eines äußerst leicht löslichen, anscheinend unkrystallisierbaren Hydrazons. Erhitzt man aber in der für die Darstellung der Osazone üblichen Weise, so bilden sich vorwiegend dunkle, ölige Ausscheidungen und nur in minimaler Menge Krystallwärzchen, die überdies weiß sind, also wohl kein Osazon repräsentieren.

Brom wirkt bei Gegenwart von Wasser sehr energisch auf Digitoxose, erzeugt jedoch keine Säure in dem Sinne, wie die Dextrose durch das Halogen in Gluconsäure übergeführt wird; der Digitoxinzucker scheint vielmehr ein Keton zu sein.

Auch Blausäure reagiert sehr leicht auf Digitoxose; bis jetzt vermochte ich aber kein bestimmt charakterisiertes Produkt dieses Prozesses zu fassen.

Drehungsvermögen der Digitoxose: Bei $p = 1{,}0906$, $(p + q) = 12{,}2959$, $d = 1{,}023$, $l = 1$ und $t = 20^0$ C war $\alpha = +4{,}2^0$, also $(\alpha)_D = +46^0$.

Schließlich sei noch an das früher beschriebene charakteristische Verhalten der Digitoxose zu eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure erinnert.

Zusammensetzung des Digitoxins. Läßt man nun für Digitoxigenin die Formel $C_{22}H_{32}O_4$ und für Digitoxose $C_9H_{18}O_6$ gelten, was aber beides noch bestimmter zu beweisen ist, so ergiebt sich für das Digitoxin die Formel $C_{31}H_{50}O_{10}$, welche verlangt C 63,91 Proz. und H 8,59 Proz. d. h. Zahlen, zu welchen die oben mitgeteilten neueren Analysen des Glycosids sehr gut stimmen. Genau die gleiche Formel berechnete Arnaud[1]) für sein „Digitaline krystallisée“ (gewonnen mittels absolutem Alkohol) vom Schmelzpunkt 243—245⁰, das also wohl Digitoxin war, aus dem Metallge-

[1]) Compt. rend. 109, 679 und 701.

halte einer von ihm dargestellten krystallisierbaren Baryumverbindung. Freilich lassen sich gegen die Argumentation Arnaud's gewichtige Bedenken geltend machen.

Zunächst gewann er seine Baryumverbindung durch mehrstündiges Erhitzen mit wässerigem Barythydrat im zugeschmolzenen Rohre bei 180°, also bei einer Temperatur, welche leicht tiefer gehende Veränderungen verursacht. Er nimmt auch selbst an, dafs der Prozefs nach der ziemlich unwahrscheinlichen Gleichung

$$2\,C_{31}H_{50}O_{10} + Ba(OH)_2 = (C_{31}H_{51}O_{11})_2\,Ba$$

verlaufe, und bemerkt, dafs man durch Entfernung des Baryums das „digitaline cristallisée“ nicht wieder gewinnen kann.

Ganz besonders aber befindet sich in seiner Abhandlung ein höchst auffallender Rechen- oder Druckfehler bezüglich des Kohlenstoffs, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Richtig berechnet für:		Gefunden
	$(C_{31}H_{51}O_{11})_2\,Ba$	$(C_{31}H_{49}O_{10})_2\,Ba$	
C	55,74	57,28	51,63
H	7,54	7,64	7,65
Ba	10,25	10,54	10,08

Bei der wiederholten Darstellung der Digitoxose ist mir immer die starke Färbung aufgefallen, welche die im Vakuum als Trockenmittel benützte Schwefelsäure annahm, sodafs ich die Vermutung nicht unterdrücken kann, es dürfte aus dem Digitoxin neben Digitoxigenin und Digitoxose noch ein weiteres, leicht flüchtiges Spaltungsprodukt entstehen. Sicheren Aufschlufs über alle diese noch fraglichen Punkte kann natürlich nur die gründliche weitere Verarbeitung einer gröfseren Menge des Glycosids geben.

Untersuchung der Digitalissamen auf einen Gehalt an Digitoxin. In den käuflichen Samenglycosiden *(Digitalinum pur. pulv. germanic)* hatte ich früher[1]) kein Digitoxin gefunden. Jenes Material wird aber durch Fällung mittels Gerbsäure dargestellt und oben wurde erwähnt, dafs Digitoxin sich mit Gerbsäure nicht zu verbinden scheint. Deshalb war zur sicheren Beantwortung der Frage, ob die Samen Digitoxin enthalten oder nicht, noch ein weiterer Versuch nötig.

Eine gröfsere Quantität von Samen wurde zerquetscht und mit Aether extrahiert. Dieser nimmt ca. 30 Proz. vom Gewichte der

[1]) Dieses Archiv 234, Heft 4.

Samen auf und hinterläſst beim Abdestillieren ein grüngelbes Oel. Obwohl es sehr unwahrscheinlich war, daſs das Digitoxin, falls es überhaupt in den Samen vorkam, schon hier in den Aether übergehen würde, schüttelte ich doch eine Probe jenes Oeles mit eisenhaltigem Eisessig, trennte letzteren von dem oben schwimmenden Oel und brachte ihn mit eisenhaltiger Schwefelsäure zusammen. Diese bekam zwar eine dunkle Zone, im Eisessig war aber keine Spur einer blauen Färbung zu erkennen.

Sodann wurden 2 kg entölter und wieder lufttrocken gewordener Samen 24 Stunden mit 50 prozentigem Alkohol digeriert, das abgepreſste Extrakt ebenso, wie ich dies früher für die alkoholischen Blätterauszüge angab, von der Hauptmenge des Alkohols durch Destillation befreit und viermal mit Aether geschüttelt. Dieser wurde mittels Sodalösung gereinigt und destilliert. Der Rückstand lieferte beim Stehen im Vakuum neben Oeltropfen ziemlich viel Krystallwarzen, welche im rohen Zustande mit eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure wohl eine dunkle Zone, aber keine Blaufärbung gaben. Dieselben lieſsen sich leicht aus kochendem Alkohol umkrystallisieren und durch Blutkohle reinigen. Sie färbten dann das Digitoxin-Reagens gar nicht mehr und erwiesen sich schlieſslich als Digitogenin, welches in den Samen in relativ reichlicher Menge vorhanden zu sein scheint. Digitoxin dagegen wurde auch nach dieser, zur Zeit sichersten Methode nicht in den Samen aufgefunden.

München, im Juli 1896.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

64. Ueber die Corydalisalkaloide.

Von Ernst Schmidt.

Gelegentlich der Mitteilungen, welche ich vor zwei Jahren über die Eigenschaften des Canadins, eines neben Berberin und Hydrastin in dem Rhizom von *Hydrastis canadensis* vorkommenden Alkaloids machte [1]), habe ich bereits auf die Aehnlichkeit hingewiesen, die zwischen dieser, mit dem Hydroberberin isomeren Base und dem

[1]) Dieses Archiv 1894, 145.

Corydalin, namentlich in dem Verhalten gegen Jod, obwaltet. Ebenso wie es mir gelang das farblose Canadin durch Einwirkung von Jod in das intensiv gelb gefärbte Berberinhydrojodid überzuführen, vermochte ich unter den gleichen Bedingungen auch das farblose Corydalin in das gelb gefärbte Hydrojodid, einer neuen, dem Berberin sehr ähnlichen Base, zu verwandeln.

In der Zwischenzeit hat Herr Dr. H. Ziegenbein auf meine Veranlassung diese eigentümliche Reaktion näher studiert und, wie aus Nachstehendem hervorgeht, gefunden, dafs hierbei dem Corydalin ebenso wie dem Canadin und dem Hydroberberin vier Atome Wasserstoff entzogen werden:

$$\underset{\text{Canadin, Hydroberberin}}{C_{20}H_{21}NO_4} + 4J = 3HJ + \underset{\text{Berberinhydroj.}}{C_{20}H_{17}NO_4 . HJ}$$

$$\underset{\text{Corydalin}}{C_{22}H_{27}NO_4} + 4J = 3HJ + \underset{\text{Dehydrocorydalinhydroj.}}{C_{22}H_{23}NO_4 . HJ}$$

Die hierbei gebildete, als Dehydrocorydalin bezeichnete Base, zeigt nicht nur in ihren Salzen eine frappante Aehnlichkeit mit dem Berberin, sondern geht auch, ebenso wie dieses Alkaloid, mit Aceton, Chloroform und Wasserstoffpolysulfid charakteristische Verbindungen ein. Das Dehydrocorydalin enthält ebenso wie das Corydalin vier Methoxylgruppen: $O . CH_3$. Durch nascierenden Wasserstoff wird es wieder in eine farblose Base verwandelt, die ebenso wie das Corydalin bei 135° C. schmilzt, auch in dem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien damit übereinstimmt, jedoch ein anderes Golddoppelsalz liefert als das Corydalin. In welcher Beziehung dieses reduzierte Dehydrocorydalin zu dem naturellen Corydalin steht, sollen weitere Untersuchungen lehren.

Eine weitere Beziehung hat sich insofern zwischen Berberin und Corydalin ergeben, als beide Basen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung Hemipinsäure liefern. Letztere habe ich bereits vor mehreren Jahren durch den Schmelzpunkt (161—162° C.), durch die Ueberführung in das bei 166° C. schmelzende Anhydrid, sowie durch die Rufiopinreaktion identifiziert. Diese Beobachtung hat in der Zwischenzeit durch Dobbie und Lauder, welche bei der weiteren Oxydation der Corydalinsäure ebenfalls Hemipinsäure erhielten, sowie durch die nachstehenden Untersuchungen von Herrn Ziegenbein eine Bestätigung gefunden.

Erwägt man, dafs das Dehydrocorydalin, ebenso wie das Corydalin, vier Methoxylgruppen: $O.CH_3$, das Berberin dagegen deren nur zwei, daneben aber anscheinend, wie aus der Bildung von Hydrastsäure[1]) bei der Oxydation desselben hervorgeht, eine Oxymethylengruppe: $\overset{O}{\underset{O}{>}}CH_2$, enthält, so könnte man vermuten, dafs beide Basen in folgender Weise zu formulieren wären:

$$\text{Berberin: } C_{17}H_9N(O.CH_3)_2\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$$

$$\text{Dehydrocorydalin: } C_{18}H_{11}N(O.CH_3)_4.$$

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dafs auch Adermann[2]) und Birsmann[3]) bereits gewisse Beziehungen zwischen den Corydalisbasen und dem Hydroberberin, bez. Berberin konstatierten, obschon beide Forscher die einzelnen Corydalisalkaloide wohl kaum in reinem Zustande in Händen hatten.

Von den übrigen, bisher untersuchten Corydalisbasen hat sich nur das Corybulbin: $C_{21}H_{25}NO_4$, als dessen Methylderivat das Corydalin anscheinend anzusprechen ist, letzterer Base entsprechend, gegen Jod verhalten.

Die von Herrn Ziegenbein für das Corydalin selbst ermittelten analytischen Werte stehen mehr im Einklang mit der von Freund und Josephi aufgestellten Formel $C_{22}H_{27}NO_4$, als mit der von Dobbie und Lauder acceptierten $C_{22}H_{29}NO_4$.

Aufser Corydalin wurden aus Corydalisknollen sowohl, als auch aus den von Herrn Noelle im Jahre 1888 dargestelltenRohalkaloiden, noch folgende krystallisierbare Basen isoliert:

Bulbocapnin $C_{19}H_{19}NO_4$ oder $C_{18}H_{13}(OH)_3(O.CH_3)$,
Corycavin $C_{23}H_{23}NO_6$,
Corybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$.

Bei dem Bulbocapnin und dem Corybulbin konnten die bezüglichen Angaben von Freund und Josephi, bez. von Dobbie und Lauder beiläufig bestätigt werden, dagegen führten die Untersuchungen des Corycavins, welchem Freund und Josephi die Formel $C_{23}H_{23}NO_5$ zuerteilen, zu dem Ausdruck $C_{23}H_{23}NO_6$ (s. unten).

[1]) Ibid.
[2]) Dissertation Dorpat 1890.
[3]) Dissertation Dorpat 1892.

Ueber die Alkaloide von Corydalis cava.

Von Dr. H. Ziegenbein.

(Eingegangen, den 1. VII. 1896.)

Die Alkaloide der einzelnen Corydalisarten sind im Laufe der Jahre bereits wiederholt der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Es sei nur an die älteren Arbeiten von Peschier, Winkler, Doebereiner, Ruikholdt, Müller, Leube und Wicke erinnert. In neuerer Zeit haben sich mit der Ermittelung der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieser Basen besonders Adermann,[1] Birsmann,[2] Dobbie und Lauder,[3] Freund und Josephi[4]) beschäftigt.

Jedoch hatte schon vor 8 Jahren auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. E. Schmidt,[5] Herr Noelle die Alkaloide der *Corydalis cava* im hiesigen pharm. chem. Institut näher untersucht.

Das Ergebnis dieser Arbeiten konnte leider nicht veröffentlicht werden, da Herr Noelle kurz vor Abschlufs derselben durch den Tod abgerufen wurde. Schon damals beobachtete E. Schmidt[6] bei der zwischen 134⁰–135⁰ schmelzenden, von Noelle als Hauptbestandteil in den Corydalisknollen gefundenen, jetzt allgemein mit dem Namen Corydalin belegten Base, dafs dieselbe in ihrem Verhalten am Licht und gegen Jod eine solche Aehnlichkeit mit dem Hydroberberin und dem Canadin zeigte, dafs sich die Vermutung aufdrängte, es beständen zwischen den Corydalis- und Berberisalkaloiden direkte chemische Beziehungen.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Herrn Lehrers, des Herrn Geh. Rat Prof. Dr. E Schmidt habe ich jene Beziehungen, in denen anscheinend das Corydalin und vielleicht auch ein Teil der übrigen aus den Knollen von *Corydalis cava* isolierten Basen

---

[1]) Inaug. Dissert. Dorpat. 1890,
[2]) Inaug. Dissert. Dorpat. 1892.
[3]) Chem. Centralblatt 1892. I. 442. 632; 1892. II. 220. 481; 1893. I. 784; Lond. Chem. Soc. 1893; Chem. Ztg. 1894.
[4]) Chem. Centralblatt 1892. II. 418; 1893. II. 923; Annal. d. Chem. 277.
[5]) Archiv d. Pharm. 1894, p. 143.
[6]) Archiv d. Pharm. 1894, p. 143.

zum Berberin stehen, zum Gegenstande weiterer Untersuchungen gemacht. Hierbei habe ich mich bemüht, die zum Teil noch lückenhaften und zum Teil einander widersprechenden Angaben über Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften der einzelnen Basen nach Möglichkeit zu ergänzen.

Meine erste Aufgabe war, die einzelnen Alkaloide in genügender Menge und Reinheit darzustellen. In dankenswerter Weise überliefs mir Herr Geh. Rat Schmidt die in seinem Besitz befindlichen, aus dem Nachlasse Noelle's stammenden reinen und rohen Alkaloide; es waren dies:

1. ein allmählich etwas gelblich gefärbter, bei 134⁰—135⁰ schmelzender, krystallisierter Teil.
2. eine zwischen 120—180⁰ schmelzende Fraktion, ein gelbliches Pulver darstellend.
3. Gelbe Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 217—218⁰ lag.
4. als Rohalkaloide bezeichnete, pulvrige, graubraune Massen.
5. dunkelbraunes Harz.

a) Verarbeitung der Noelle'schen Alkaloide.

Die bei 134⁰ und zwischen 120⁰ und 180⁰ schmelzenden, nur schwach gelb gefärbten Anteile wurden zur Reinigung zusammen behandelt, indem ich sie in lauwarmem Wasser suspendierte und Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion und damit eintretenden Lösung zusetzte. Es resultierte eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die, nach dem Erkalten, in fünfprozentige Natronlauge unter Umrühren eingegossen wurde. Das sich voluminös ausscheidende weifse Pulver liefs ich kurze Zeit absetzen, saugte die überstehende Flüssigkeit ab, wusch den Niederschlag wiederholt aus, prefste und trocknete ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Das rein weifs erscheinende Pulver löste ich durch Erwärmen in 96 Proz. Alkohol, aus welchem sich nach dem Erkalten die erste Krystallisation in farblosen Prismen ausschied. Durch Verdunsten des Alkohols bei mäfsiger Wärme erzielte ich weitere Krystallisationen, die jedoch mehr oder minder gelb gefärbt waren. Zu ihrer nochmaligen Reinigung löste ich sie wieder in schwacher Salzsäure, fällte diese Lösung durch verdünnte Natronlauge und krystallisierte den Niederschlag aus Alkoholum.

Ich erhielt so farblose Krystalle von Corydalin, welche bei 134⁰ schmolzen.

In die alkalischen Laugen leitete ich CO_2 ein, da ich nach dem zwischen 120⁰ und 180⁰ liegenden Schmelzpunkt des angewandten Materials annehmen mufste, dafs darin das in Aetzalkalien lösliche,

durch kohlensaure Alkalien fällbare, bei 199⁰ schmelzende andere Hauptalkaloid der Corydalisknollen, das Bulbocapnin, gelöst wäre. Aber erst nach langem Einleiten, als die Flüssigkeit vollständig mit CO_2 gesättigt war, trübte sie sich, und es setzte sich allmählich ein geringer Niederschlag zu Boden, den ich absaugte, auswusch und trocknete. In heifsem Alkohol war diese Base sehr schwer löslich. Sie konnte daraus in Gestalt eines weifsen, fein krystallinischen Pulvers erhalten werden vom Schmelzpunkt 235⁰.

Ich versuchte noch, aus den mit CO_2 gesättigten Laugen durch Ausschütteln mit Chloroform Basen zu gewinnen, jedoch war diese Bemühung resultatlos.

Das bei 217⁰—218⁰ schmelzende, etwas gelblich gefärbte Alkaloid reinigte ich durch einfaches Umkrystallisieren aus starkem Alkohol und erhielt hierbei direkt weifse, glänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 216⁰—217⁰.

Die Rohalkaloide und das braune Harz verarbeitete ich gemeinsam. Ich zerrieb die Massen zu einem feinen Pulver und löste dieses nach Möglichkeit in verdünnter, warmer Salzsäure. Die filtrierte, grünlich gefärbte Lösung fällte ich wieder durch verdünnte Natronlauge; jedoch war das ausfallende Pulver stark rotbraun gefärbt, weshalb ich gezwungen war, dasselbe nochmals in Salzsäure zu lösen und diese Lösung von neuem durch Natronlauge zu fällen. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis ein nur noch grauweifs gefärbtes Pulver resultierte. Aus Alkohol krystallisierte die Base auch noch etwas gefärbt, zeigte jedoch den richtigen Schmelzpunkt des Corydalins 134,5⁰, weshalb ich sie in dieser Form verwendete. Durch Einleiten von CO_2 in die braunen, alkalischen Laugen konnte ich auch hier keine Abscheidung erzielen, ebensowenig wie es mir bis jetzt auf andere Weise gelungen ist, aus diesen Noelle'schen Resten irgend eine der weiteren Basen zu isolieren.

b. Darstellung der Alkaloide aus Corydalis cava.

Zur Darstellung der Corydalisalkaloide benutzte ich das von Freund und Josephi angegebene Verfahren von Dr. Alexander Ehrenberg[1]). 20 kg, von Rump und Lehners — Hannover bezogener Knollen von Corydalis cava wurden grob zerstofsen und im Extraktionsapparat mit 96 Proz. Alkohol circa 14 Tage lang ausgezogen, der Alkohol abdestilliert, der syrupöse Rückstand durch ein Heifswasserfilter filtriert, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Aether zweimal ausgeschüttelt. Die ätherische, grünlich gefärbte Lösung wurde zunächst ungefähr auf die Hälfte durch Ab-

1) Annal. d. Chemie 277. p. 4.

destillieren eingeengt und der Krystallisation überlassen. Auf diese Weise wurden gewonnen:

I. Grünliche Nadeln, Schmelzpunkt 199—200° 17,0 g.

II. Die weiter eingeengte Mutterlauge lieferte einen fast weifsen Krystallbrei vom Schmelzpunkt 134—150° 27,5 g.

III. Von der Lauge wurde noch mehr Aether abdestilliert und ungefähr die doppelte Menge Alkohol zugefügt. Es resultierte nach einiger Zeit eine rein weifse krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 133—134°, 20,4 g.

IV. Das syrupartige Extrakt schüttelte ich noch zweimal mit Aether aus, vereinigte die Lösungen, destillierte die Hälfte des Aethers ab und erhielt einen grünlichen Krystallbrei Schmelzpunkt 196°, 3,9 g.

V. Die Mutterlauge von IV engte ich wieder ein, fügte Alkohol zu und gewann so fast weifse Gebilde vom Schmelzpunkt 182°, 4,5 g.

VI. Das ursprüngliche Extrakt schüttelte ich hierauf zum fünften und sechsten Male mit Aether aus und erhielt nach dem Abdestillieren des Aethers fast weifse Krystalle vom Schmelzpunkt 184°, 8,0 g.

VII. Auch die Mutterlaugen von VI. ergaben, eingeengt und mit Alkohol versetzt, grau-weifse Krystalle vom Schmelzpunkt 174°, 1,3 g.

Die von III, V und VII übrig gebliebenen alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen wurden vereinigt und successive weiter eingeengt. Auf diese Weise wurden gewonnen:

VIII. Weiche, weifse Nadeln Schmelzpunkt 198°, 3,9 g.

IX. Kleinkrystallinisches, gelbliches Pulver vom Schmelzpunkt 134°—160°, 1,6 g.

X. Farblose Säulen 134°—135°, 1,4 g.

XI. Desgleichen 134°—135°, 2,9 g.

Da nach weiterem Verdunsten keine Krystallabscheidung mehr eintrat, wurde die braungefärbte, dickflüssige Lösung mit Salzsäure angesäuert, durch Erwärmen die Reste von Alkohol und Aether verjagt, die grün gefärbte Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt und mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Der entstandene graue Niederschlag wurde abgesaugt, ausgewaschen und mit Aether geschüttelt.

XII. Die erhaltene ätherische Lösung wurde hierauf eingeengt und der Krystallisation überlassen; so wurden erhalten gelbliche, pulverförmige Massen. Schmelzpunkt 183°, 13,0 g.

XIII. Nach weiterem Abdestillieren resultierten noch weifse Krystalle vom Schmelzpunkt 134—135°, 4,8 g.

Die von XIII restierende ätherische Lauge wurde fast zur Trockne eingedampft, verdünnte Bromwasserstoffsäure zugefügt, die Lösung filtriert und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Es gelang aber nicht, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, auch ergaben die durch Natronlauge und Natriumkarbonat erhaltene Fällung nach dem Auflösen in Alkohol keine Krystalle.

Das noch vorhandene ursprüngliche Extrakt verarbeitete ich weiter, indem ich es mit Salzsäure ansäuerte, den Aether durch Eindampfen entfernte, die Lösung mit Natriumkarbonat alkalisch machte und wiederholt mit Chloroform ausschüttelte.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms löste ich den Rückstand in Salzsäure, versetzte die Lösung mit Natriumkarbonat, löste den entstandenen Niederschlag wieder, fällte von Neuem und wiederholte diese Operation noch so oft, bis der Niederschlag nur noch grau gefärbt erschien. Diesen verarbeitete ich dann gemeinsam mit anderen weiter.

Nach dem angegebenen Verfahren hatte ich erhalten 110.2 g Rohalkaloide, aufserdem die durch die Chloroformausschüttelung gewonnene Menge. Die Reinigung der einzelnen Fraktionen richtete sich nach dem Schmelzpunkt derselben.

Fraktion I und VIII wurden aus Alkohol umkrystallisiert und ergaben Bulbocapnin vom Schmelzpunkt 199°.

Fraktion III, X, XI, XIII lieferten aus Alkohol umkrystallisiert Corydalin; Schmp. 134—135°.

Die Fraktionen II, IV, V, VI, VII, IX, XII und die Chloroformausschüttelung wurden gemeinsam in verdünnter Salzsäure gelöst, die Flüfsigkeit (A) filtriert und etwas eingedampft. Nach längerem Stehen schieden sich knopfartig ausgebildete Krystalle aus, die aus Wasser umkrystallisiert als Nadeln erschienen. Diese wurden wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und der entstandene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Die rein weifs gefärbten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 216° — Corycavin.

Die Flüfsigkeit A wurde gleichfalls mit Natronlauge versetzt, der Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen. Beim Versuch, denselben aus Alkohol umzukrystallisieren, zeigte es sich, dafs ein Teil von siedendem Alkohol leicht aufgenommen wurde, ein anderer schwer. Der erstere ergab nach mehrmaligem Umkrystallisieren reines Corydalin, der letztere wieder Corycavin.

In die auf verschiedene Weise, auch von Fraktion XII erhaltenen alkalischen Laugen wurde CO^2 bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Es entstand noch ein dicker, graugrüner Niederschlag Denselben mufste ich mehrmals wieder auflösen und fällen, bis er eine hellere Farbe angenommen hatte; dann wurde er abgesaugt, ausgewaschen und bei mäfsiger Wärme getrocknet. Auch von diesem Niederschlag ging ein Teil leicht in Alkohol in Lösung und lieferte Bulbocapnin. Der Rückstand konnte nur durch anhaltendes Kochen gelöst werden und ergab Corybulbin Schmp. 238°, welches noch aus Chloroform umkrystallisiert wurde.

Ausbeute aus je 10 kg Knollen:	Corydalin . . .	57 g
	Bulbocapnin . .	41 „
	Corycavin . . .	6 „
	Corybulbin etwa	4 „

Das von Dobbie und Lauder dargestellte Corytuberin und das amorphe Corydin habe ich aus den mir vorliegenden Corydalisknollen bisher nicht isolieren können.

Corydalin.

$C_{22}H_{27}NO_4$.

Aus der Verschiedenheit der Angaben, welche eine große Anzahl von Forschern über das von ihnen aus den Knollen von Corydalis cava isolierte und mit dem Namen Corydalin bezeichnete Alkaloid machen, muß man schließen, daß dieselben nur ein Gemisch aus den verschiedenen Corydalisbasen vor sich gehabt haben. Erst Adermann[1]) scheint ein ziemlich reines Corydalin dargestellt zu haben, das er allerdings nach seinen Beobachtungen für Hydroberberin oder einen hydroberberinartigen Körper hält und dem er daher die Formel $C_{20}H_{23}NO_4$ zuerteilt.

Adermann beobachtete bei seinem Alkaloid auch dieselbe Gelbfärbung an Luft und Licht, beim Lösen in erwärmten Alkohol und beim Trocknen bei 100°, wie vorher schon E. Schmidt, und kam zu der Annahme, daß Beziehungen desselben zum Berberin obwalten müßten. Weiter stellte Adermann aus seiner Base ein Goldsalz dar, welches denselben Au-Gehalt besitzt, wie ein von mir aus Alkohol umkrystallisiertes Corydalingoldchlorid.

Birsmann[2]) schließt sich in seinen Angaben über das Corydalin im wesentlichen den Ausführungen Adermann's an; auch er glaubt an eine Verwandtschaft des Corydalins und Berberins.

Eine umfassende Arbeit über das Corydalin haben alsdann Dobbie und Lauder[3]) im Jahre 1892 geliefert. Dieselben Forscher haben hierauf in den späteren Jahren weitere Veröffentlichungen über das Corydalin und seine Oxydationsprodukte, sowie über einige andere Corydalisalkaloide gemacht.

---

[1]) Inaug. Dissert. Dorpat 1890.
[2]) Inaug. Diss. Dorpat 1892.
[3]) Lond. Chem. Soc. 1892.

Diese Forscher glaubten zuerst, dafs dem bei 134,5⁰ schmelzenden Corydalin die Formel $C_{22}H_{28}NO_4$ zuzuerteilen wäre, eine Formel, welche sie jedoch später in $C_{22}H_{29}NO_4$ umgeändert haben. Die Resultate der Elementaranalysen von Dobbie und Lauder, die ich nachher übersichtlich mit den von Freund und Josephi und den von mir gefundenen zusammenstellen werde, berechtigen jedoch eher zu der Annahme, dafs die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ die richtigere ist. Auch bei der Analyse der Oxydationsprodukte[1]) des Corydalins, der Corydalinsäure und der Corydalsäure, haben diese Forscher in allen Fällen zu viel C und fast immer zu wenig H im Vergleich zu den berechneten Mengen gefunden.

Freund und Josephi[2]) haben unabhängig von Dobbie und Lauder dem Corydalin vom Schmelzpunkt 134,5⁰ die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ zuerteilt. Sie haben einige Salze dargestellt, jedoch das Studium desselben abgebrochen, als ihnen die Veröffentlichungen jener Forscher bekannt wurden.

Ich mufste mich, wenn ich die von E. Schmidt bereits im Jahre 1888 beobachtete eigentümliche Einwirkung des Jods auf das Corydalin, welche sonst von keinem der früheren Bearbeiter dieser Base in Betracht gezogen ist, näher studieren wollte, unter diesen Umständen naturgemäfs zunächst mit dem Corydalin selbst, bez. mit der Feststellung seiner Molekularformel beschäftigen und zu diesem Zwecke auch die Darstellung und Analyse einiger Verbindungen desselben ausführen, ohne dabei jedoch irgendwie in das bisher von Dobbie und Lauder bearbeitete Gebiet überzugreifen. Es konnte dies umsoweniger der Fall sein, als es sich in der nachstehenden Arbeit nur um die Bestätigung und um die Weiterführung der bereits vor 8 Jahren von Noelle im hiesigen pharmazeutisch-chemischen Institut mit Corydalin vom Schmelzpunkt 134,5⁰ angestellten Versuche handelt.

Sowohl das von Noelle stammende, als auch das von mir selbst dargestellte Corydalin bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, durchsichtige, bis zu 5 mm grofse, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 134—135⁰. Beim Auflösen in kaltem absoluten Alkohol bleibt dasselbe ungefärbt. Erst beim Erhitzen, namentlich wenn

[1]) Lond. Chem. Soc. 1893.
[2]) Annal. d. Chem. 277.

letzteres bis zur Siedetemperatur fortgesetzt wird, nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an, die bei längerem Kochen an Intensität zunimmt. Aus einer schwach gelb gefärbten, alkoholischen Lösung krystallisiert das Corydalin jedoch noch farblos aus. Erst aus den weiter eingeengten und dadurch intensiver gelb gewordenen Mutterlaugen schieſsen gelbe Prismen an. Beim Stehen am Licht erleidet die alkoholische Lösung, ebenso wie die Krystalle selbst, eine intensive Gelbfärbung. Dieselben können zu analytischen Zwecken nicht bei 100° getrocknet werden, da sie auch hierbei eine gelbe Farbe annehmen, sondern müssen im Exsiccator, vor Licht geschützt, zur Analyse vorbereitet werden. Aus den wässerigen Lösungen seiner Salze ist das Corydalin durch ätzende uud kohlensaure Alkalien als rein weiſses, krystallinisches Pulver abscheidbar. Im Ueberschuſse dieser Fällungsmittel löst es sich nicht auf. Leicht löslich ist es in warmem Alkohol und in Chloroform.

Zur Elementaranalyse wurden nur rein weiſse, groſs ausgebildete, bei 134,5° schmelzende, im Exsiccator vor Licht geschützt getrocknete Krystalle verwendet.

I. Im beiderseits offenen Kupferoxydrohre mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt ergaben 0,2825 g Substanz 0,7424 g CO_2 und 0,1845 g H_2O.

II. In gleicher Weise lieferten 0,2711 g 0,7109 g CO_2 und 0,1818 g H_2O.

III. Im Kupferoxyd-Schnabelrohr ergaben 0,1925 g Corydalin 0,5033 g CO_2 und 0,1323 g H_2O.

IV. Im beiderseits offenen, mit einem Gemisch von gekörntem Kupferoxyd und Bleichromat beschickten Rohr ergaben 0,2327 g Substanz 0,6104 g CO_2 und 0,1500 g H_2O.

V. In demselben Rohr lieferten 0,2055 g Substanz 0,5409 g CO_2 und 0,1343 g H_2O.

VI. Im Schnabelrohr, gefüllt mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat, erhielt ich von 0,2444 g Substanz 0,6430 g CO_2 und 0,1710 g zu H_2O.

VII. 0,2416 g Substanz verbrauchten bei der N-Bestimmung nach Will und Varrentrapp 6,8 ccm $^1/_{10}$ N . HCl = 3,94 Proz. N.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	71,64	71,44	71,27	71,50	71,77	71,64	—
H	7,25	7,45	7,63	7,16	7,26	7,77	—
N	—	—	—	—	—	—	3,94

Berechnet sind:	für $C_{22}H_{27}NO_4$	für $C_{22}H_{29}NO_4$
C =	71,54	71,16
H =	7,32	7,82
N =	3,79	3,77

Zum Vergleich will ich die von Dobbie und Lauder[1]), sowie die von Freund und Josephi[2]) gefundenen Werte hier anführen.

	Dobbie und Lauder.						Freund u. Josephi.	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	I.	II.
C	71,29	71,54	71,54	—	71,21	71,31	71,79	71,65
H	7,90	7,88	7,72	7,65	—	7,67	7,49	7,82

Ein Vergleich dieser Werte mufs ergeben, dafs die von Dobbie und Lauder aufgestellte Formel $C_{22}H_{29}NO_4$, selbst nach den Analysendaten dieser Forscher, die weniger wahrscheinliche ist. Ich neige mich daher der Ansicht zu, dafs dem Corydalin, entsprechend der Angabe von Freund und Josephi, die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ zuzuerteilen ist, eine Formel, die ich durch die Analyse der durch Jod erhaltenen Einwirkungsprodukte bestätigt fand.

Salze des Corydalins.

Das Corydalin liefert mit starken Säuren im Allgemeinen gut charakterisierte Salze. Sonderbarer Weise ist es mir jedoch nicht gelungen, das salzsaure Salz desselben im krystallisierten Zustande darzustellen. Wenn ich nach Freund und Josephi's Angaben[3]) die Base in salzsäurehaltigem Wasser löste und die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampfte, resultierte ein gelblicher Firnis, der sich wohl wieder in warmem Wasser löste, beim Eindampfen jedoch, wie beim Verdunsten im Exsiccator immer nur eine zähe gelbliche Masse lieferte. Auch der Versuch, die Base in Alkohol zu lösen, Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zuzufügen, und diese Lösung verdunsten zu lassen, ergab dasselbe Resultat.

Bromwasserstoffsaures Corydalin.

$C_{22}H_{27}NO_4 . HBr.$

Das bromwasserstoffsaure Salz erhält man sowohl beim Auflösen der Base in verdünnter, erwärmter Bromwasserstoffsäure, als

[1]) Lon. Chem. Soc. 1892.
[2]) Annal. d. Chemie 277.
[3]) Annal. d. Chemie 277, p. 7.

auch beim Zusatz derselben zu einer alkoholischen Lösung des Alkaloids bis zur schwach sauren Reaktion und Verdunsten der Lösungen. Aus heifsem Wasser krystallisiert es in rhombischen, lichtbrechenden Tafeln.

0,2558 g der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0,0009 g
0,2549 g lieferten 0,1072 g Ag Br = 17,84 Proz. Br
Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_4$, H Br : Br = 17,77 Proz.

Jodwasserstoffsaures Corydalin.

$C_{22}H_{27}NO_4$, HJ.

Dasselbe wird auf gleiche Weise erhalten, wie das bromwasserstoffsaure Salz. Aus heifsem Wasser schiefsen lichtbrechende, rhombische Tafeln bis zu ca. 5 mm Gröfse an, die getrocknet rein weifs erscheinen, beim Liegen an der Luft jedoch allmählich gelb werden.

0,2438 g verloren bei 100° Nichts und ergaben 0,1137 g Ag J = 25,38 Proz. J.
Berechnet für: $C_{22}H_{27}NO_4$, HJ : J = 25,55 Proz.

Corydalinnitrat.

$C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HNO_3$.

Das Nitrat erhielt ich durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu einer mäfsig erwärmten, konzentrierten alkoholischen Auflösung der Base. Nach dem Erkalten und Stehenlassen schieden sich glänzende, tafelförmige, bei 198° schmelzende Krystalle aus, die sich in heifsem Wasser schwer lösten. Dieselben erwiesen sich wasserfrei.

I. 0,2173 g Substanz ergaben bei der Elementaranalyse im Kupferoxydrohr 0,4866 g CO_2 und 0,1256 g H_2O.
II. 0,2070 g lieferten 0,4648 g CO_2 und 0,1208 g H_2O.
III. 0,2042 g Substanz ergaben bei der Verbrennung in einem mit Kupferoxyd und Bleichromat beschickten Rohr 0,459 g CO_2 und 0,1212 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:	
	I.	II.	III.	$C_{22}H_{27}NO_4$, HNO_3	$C_{22}H_{29}NO_4$, HNO_3
C	61,05	61,20	61,21	61,11	60.82
H	6,41	6,48	6,56	6,48	6.91

Auch diese Werte berechtigen zu der Annahme, dafs dem Corydalin die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ zukommt.

Corydalingoldchlorid.

$(C_{22}H_{27}NO_4, HCl)_2 AuCl_3$.

Beim Zusatz von Goldchloridlösung im Ueberschufs zu einer stark salzsauren wässrigen Lösung des Corydalins fiel ein amorpher, hellgelber Niederschlag aus, den ich absetzen lies, absaugte und mit wenig Wasser nachwusch. In salzsäurehaltigem absoluten Alkohol löste sich derselbe beim Erwärmen zu einer gelbrot gefärbten Flüssigkeit auf und krystallisierte daraus in hellroten, zu Rosetten angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 207°. Die zweite, durch Eindampfen der Lösung erhaltene Krystallisation lieferte gleichgeformte, nur etwas dunkler gefärbte Individuen.

Beim Trocknen bei 100° verloren:
0,2411 g Substanz 0,0020 g H_2O
0,2483 „ „ 0,0023 „ „

Nach dem Trocknen hinterliefsen:
I. 0,2391 g Substanz 0,0424 g Au
II. 0,2460 „ „ 0,0442 „ „

Ein normales Corydalingoldchlorid von der Formel

$C_{22}H_{27}NO_4 HCl, Au Cl_3$

würde einen Goldgehalt von 27,74 Proz. erfordern; gefunden 17,75 Proz. und 17,96 Proz. Au.

Auch Adermann[1]) hat aus seinem sogenannten hydroberberinartigen Körper, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, ein Golddoppelsalz von 17,71 Proz. Au-Gehalt dargestellt. Bei einem aus wässriger Lösung gefällten, rasch abgesaugten und getrockneten Präparat ermittelte er 25,15 Proz. Au. Ich erhielt bei einem auf gleiche Weise dargestellten Goldsalz ein solches von 24,03 Proz. Au, indem 0,235 g bei 100° getrockneter Substanz 0,0572 g Au hinterliefsen.

Die Uebereinstimmung der von Adermann und mir ausgeführten Analysen, des aus Alkohol umkrystallisierten und auch des aus wässriger Lösung gefällten Golddoppelsalzes des Corydalins lassen schliefsen, dafs beim Zusatz von Goldchlorid zu wässriger, salzsäureenthaltender Corydalinlösung wohl zunächst ein normales Corydalingoldchlorid abgeschieden wird, welches aber sehr bald

[1]) Inaug. Dissert. Dorpat 1890.

eine Veränderung erleidet und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in eine Verbindung von anormaler, aber konstanter Zusammensetzung übergeht.

Die von mir weiterhin ausgeführten Elementaranalysen und Chlorbestimmungen lieferten den Beweis, dafs dem aus Alkohol umkrystallisierten Corydalingoldchlorid die Formel

$$(C_{22}H_{27}NO_4 . HCl)_2, AuCl_3$$

zukommt. Zur Ausführung der Analysen stellte ich gröfsere Mengen dieses Doppelsalzes in oben beschriebener Weise dar und ermittelte zunächst wieder den Au-Gehalt.

III. 0,2029 g verloren bei 100° 0,0021 g H_2O und lieferten 0,0356 g Au = 17,72 Proz. Au.

IV. Bei der Elementaranalyse im Bleichromatrohre ergaben 0,2034 g nach dem Trocknen bei 100° 0,354 g CO_2 und 0,0894 g H_2O oder 47,44 Proz. C und 4,88 Proz. H.

Die Chlorbestimmungen versuchte ich zunächst nach der allgemein üblichen Methode durch Glühen der mit chlorfreiem trocknem Natriumcarbonat gemischten Substanz unter einer Decke von Natriumcarbonat bis zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz auszuführen. Ich erhielt jedoch Werte, welche mit den berechneten nicht übereinstimmten.

0,2448 g bei 100° getrocknet ergaben 0,1337 g AgCl = 13,48 Proz. Cl.

0,2386 g getrockneter Substanz lieferten 0,1300 g AgCl = 13,47 Proz. Cl.

Glühte ich die Mischung des Goldsalzes mit dem Natriumcarbonat nur schwach, so dafs die organische Substanz noch kohlig zurückblieb, so erhielt ich folgendes Resultat:

0,2884 g getrockneter Substanz ergaben 0,1704 g AgCl = 14,59 Proz. Cl.

Es schien somit beim Glühen mit Natriumcarbonat ein Teil des Chlors verloren zu gehen. Ich kochte daher eine abgewogene Menge mit einer konzentrierten Lösung reinen Natriumcarbonats etwa fünf Minuten, bis sich das Gold als braunschwarzer Niederschlag ausgeschieden hatte. Ich fand hierbei

V. aus 0,2264 g getrockneter Substanz 0,1535 g AgCl = 16,75 Proz. Cl.

Das Resultat der Analysen war demnach folgendes:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Au	17,75	17,96	17,72	—	—
C	—	—	—	47,44	—
H	—	—	—	4,88	—
Cl	—	—	—	—	16,75.

Berechnet für:	
$(C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCl)_2, AuCl_3$	$C_{22}H_{27}NO_4HCl, AuCl_3$
17,74	27,75
47,39	37,25
5,02	3,75
16,82	20,03

Oxydation des Corydalins in heisser alkalischer Lösung.

Da ein Vorversuch gelehrt hatte, dafs bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation des Corydalins in alkalischer Lösung nur sehr langsam fortschreitet, löste ich 1 g Corydalin mit wenig verdünnter Schwefelsäure zu 100 ccm auf, machte diese Lösung mit Barytwasser schwach alkalisch, erwärmte auf dem Wasserbade und fügte Baryumpermanganatlösung (4 : 1000), bis die Rotfärbung einige Zeit bestehen blieb. Ich verbrauchte hierzu 2,3 g $BaMn_2O_8$. In dem Manganniederschlage konnte ich viel CO_2 und nur wenig Oxalsäure nachweisen. Die gelbe, wässerige Lösung färbte sich beim Eindampfen dunkler, auch schieden sich an den Wandungen des Gefäfses braune Massen aus. Die Ausschüttelung der filtrierten Lösung mit Aether ergab, nach dem Verdunsten desselben, einen reichlichen, in Wasser löslichen Rückstand. Die wässerige, mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung desselben wurde durch Bleiessig grau-weifs gefällt. Diesen Niederschlag suspendierte ich behufs weiterer Reinigung in Wasser, leitete in die Mischung, ebenso wie in die wässerige Flüssigkeit, Schwefelwasserstoff ein, filtrierte das ausgeschiedene PbS ab und verjagte den H_2S durch Eindampfen auf ein kleines Volumen. Die Flüssigkeit schüttelte ich nochmals mit Aether aus, löste den Verdunstungsrückstand in wenig Wasser und überliefs die Lösung der Ruhe im Exsiccator. Nach einigen Tagen schieden sich Krystalle ab, die, nach einmaligem Umkrystallisieren, die Form, den Schmelzpunkt und die Reaktion der Hemipinsäure zeigten. Da zu derselben Zeit, als ich diesen Versuch ausgeführt hatte, Dobbie und Lauder[1]) veröffentlichten, dafs sie bei der Oxydation der Corydalinsäure Hemipinsäure erhalten hätten, habe ich die weiteren Versuche aufgegeben. Bemerkenswert ist aber, dafs das Corydalin,

[1]) Chem. Ztg. 1894, p. 1954.

ebenso wie das Berberin, bei der Oxydation mit Baryumpermanganat Hemipinsäure liefert.

Einwirkung von Jod auf Corydalin.

Eine kalte alkoholische Corydalinlösung versetzte ich so lange tropfenweise mit alkoholischer Jodlösung, bis die braune Färbung nicht mehr in eine gelbe überging, sondern bestehen blieb. Nach dem Eindampfen schied sich aus dieser Flüssigkeit ein Gemisch von gelben und weifsen Krystallen ab, ein Beweis dafür, dafs nur ein Teil des Corydalins verändert war. Auch wenn ich eine erwärmte Corydalinlösung in gleicher Weise mit Jodlösung behandelte, zeigten sich nach dem Erkalten, neben vielen gelben Nadeln weisse Krystalle. Ich verfuhr daher in derselben Weise wie E. Schmidt[1]) beim Canadin, indem ich Jod bei 100° unter Druck einwirken liefs.

0,2109 g im Exsiccator getrocknetes Corydalin wurden in 30 ccm 96 Proz. Alkohols gelöst, 0,9354 g redestillierten, grofsblätterigen, über Aetzkalk sorgfältig ausgetrockneten Jods hinzugefügt und die Lösung drei Stunden lang in einer gut schliefsenden Druckflasche im Wasserbade erwärmt. Nach der Einwirkung sah die Flüssigkeit noch braun aus; am Boden der Flasche hafteten braunschwarze, zusammengeballte Massen von Perjodiden. Nach dem Erkalten wurden ca. 2 g KJ, zerriebenes Natriumbikarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion und 60 ccm $^1/_{10}$ N . $Na_2S_2O_3$-lösung zugefügt und die Mischung mehrere Tage lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich hierdurch sehr bald gelb, auch die schwarzen Perjodide wurden allmälhich zerlegt, sodafs schliefslich eine gelbe Lösung resultierte, in der feine, gelbe Nadeln suspendiert waren. Die ganze Mischung wurde nun in einen 500 ccm-Kolben gebracht, sorgfältig nachgespült und zur Marke aufgefüllt. Der Ueberschufs von $^1/_{10}$ N . $Na_2S_2O_3$ wurde mit $^1/_{10}$ N . J zurücktitriert, unter Anwendung von Stärke als Indikator. Je 200 ccm brauchten 2,50 ccm $^1/_{10}$ N . J, 500 ccm also 6,25 ccm $^1/_{10}$ N . J mithin waren zur Bindung des überschüssig zugesetzten Jods 60—6,25 = 53,75 ccm $^1/_{10}$ N . $Na_2S_2O_3$ nötig gewesen. Oder da 1 ccm $^1/_{10}$ N . $Na_2S_2O_3$ = 0,0127 g J, so waren 53,75 . 0,0127 = 0,6826 g J noch frei vorhanden, während 0,9354—0,6826 = 0,2528 g J, entsprechend 4 Atomen, auf das Corydalin eingewirkt hatten. Der Vorgang dürfte durch folgende Gleichung zu illustrieren sein:

$$C_{22}H_{27}NO_4 + 4\,J = C_{22}H_{26}NO_4,\,HJ + 3\,HJ$$
$$369 : 5{,}08 = 0{,}2109 : x$$
$$x = 0{,}2904 \text{ g J.}$$

[1]) Archiv d. Pharm. 1894, p. 144.

Nach obiger Gleichung hätten also 0,2901 g J auf 0,2109 g Corydalin einwirken müssen.

Ein zweiter, in ganz gleicher Weise angestellter Versuch verlief folgendermafsen:

0,7201 g Corydalin wurden mit 4,0327 g J und 120 ccm Alkohol erhitzt, 2 g KJ, Natriumbikarbonat und 300 ccm $^1/_{10}$ N . $Na_2S_2O_3$ zugefügt, und die Mischung zu 1000 ccm aufgefüllt. Je 200 ccm verbrauchten 11 ccm $^1/_{10}$ N . J, 1000 ccm also 55 ccm $^1/_{10}$ N . J. Es waren somit 245 . 0,0127 = 3,1115 g J nicht, 4,0327 — 3,1115 = 0,9212 g J hingegen in Reaktion getreten. Berechnet wären, unter Zugrundelegung obiger Gleichung, 0,9910 g J.

Dafs der unter diesen Bedingungen gebildete neue Körper dem Berberin sehr nahe verwandt ist, geht schon aus der Bildungsweise und der intensiv gelben Farbe desselben hervor. Es mag diese neue Verbindung vorläufig als „Dehydrocorydalin“ bezeichnet werden.

Sowohl die zur Titration gebrauchten Flüssigkeiten, als auch die noch klaren gelben Lösungen verwendete ich zur Reindarstellung des jodwasserstoffsauren Dehydrocorydalins, soweit dieses nicht schon auskrystallisiert und abfiltriert war. Die gesamten Flüssigkeitsmengen dampfte ich zu diesem Zwecke zur Trockne ein und extrahierte den Rückstand mit heifsem, 96 prozentigen Alkohol. Das jodwasserstoffsaure Salz ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisiert daher sehr rasch in hellgelben, kleinen glänzenden Nadeln aus.

Um gröfsere Mengen Dehydrocorydalinhydrojodids darzustellen verfuhr ich in ähnlicher Weise, wie bei den quantitativen Versuchen, und zwar wendete ich hauptsächlich dasjenige Corydalin an, welches wohl den richtigen Schmelzpunkt 134,5° zeigte, aber schon etwas gelb gefärbt war. Je 5 g davon erhitzte ich mit 10 g Jod und 200 ccm Alkohol unter Druck, fügte nach dem Erkalten Natriumbicarbonat und Natriumthiosulfat in wässriger Lösung zu, trennte jedoch nach etwa eintägigem Erwärmen die gelb gewordenen, warmen alkoholischen Lösungen von den Perjodiden, weil aus ersteren nach dem Abfiltrieren und Erkalten sofort das jodwasserstoffsaure Salz auskrystallisierte und beim weiteren Eindampfen in noch gröfserer Menge rein zu gewinnen war. Die Perjodide erwärmte ich in einer Schale mit Natriumbicarbonat und -thiosulfat unter Zusatz von Wasser und wenig Alkohol so lange, bis die

ganze Masse rein gelb geworden war, verdampfte dann den überschüssigen Alkohol, filtrierte die wässrige Lösung, welche die Hauptmenge der organischen Salze enthielt, ab, wusch den Rückstand noch mehrmals mit Wasser nach und kochte ihn schliefslich wiederholt mit 96 prozentigem Alkohol aus. Die gewonnene Menge trennte ich durch Absaugen von der Mutterlauge, krystallisierte sie aus Alkohol nochmals um, prefste und trocknete sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Das so erhaltene jodwasserstoffsaure Dehydrocorydalin stellt, mit der Lupe betrachtet, kleine, hellgelbe, glänzende, häufig zu Rosetten angeordnete Nadeln dar, welche unter dem Mikroskop als durchscheinende, prismatische Säulen sich kennzeichnen. Dieselben sind lichtbeständig, lösen sich in heifsem Alkohol verhältnismäfsig leicht, in kaltem schwer, in heifsem Wasser sehr schwer und in kaltem fast gar nicht auf.

Das jodwasserstoffsaure Dehydrocorydalin erwies sich als krystallwasserhaltig.

I. 0,9534 g Substanz verloren nach mehrtägigem Trocknen im Wassertrockenschrank 0,0619 g H_2O = 6,49 Proz. H_2O.

II. 0,2186 g über H_2SO_4 getrocknet verloren Nichts.

Dieselbe Menge ergab bei der direkten Jodbestimmung, Zufügen von Silbernitrat im Ueberschufs zu der kochenden, mit wenigen Tropfen Salpetersäure angesäuerten wässrigen Lösung, 0,0963 g Ag J.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{22}H_{23}NO_4$, HJ + 2 H_2O		I.	II.
H_2O =	6,80 Proz.	6,49	—
J =	24,00 „	—	23,78.

Es dürfte demnach dem jodwasserstoffsauren Dehydrocorydalin die Formel $C_{22}H_{23}NO_4$, HJ + 2 H_2O zukommen.

Salzsaures Dehydrocorydalin.

$C_{22}H_{23}NO_4$, H Cl + 4 H_2O.

Das Hydrochlorid läfst sich leicht aus dem Hydrojodid erhalten, indem man letzteres in verdünnt-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Salzsäure mit feuchtem Chlorsilber längere Zeit kocht. Es scheiden sich nach dem Abfiltrieren und Erkalten gelbe Blättchen und Säulen ab, die allmählich dadurch dunkler erscheinen, dafs sie sich übereinander schichten. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,5819 g verloren bei 100° 0,0914 g H_2O.

Bei 105°—110° verloren sie 0,1128 g = 22,03 Proz. und wurden braun. Es scheint demnach bei dieser Temperatur eine teilweise Abspaltung von H Cl einzutreten.

Berechnet für: $C_{22}H_{23}NO_4 . HCl + 4 H_2O$
H_2O = 15,20 Proz.
Gefunden: H_2O = 15,70 „

0,2917 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten nach Carius 0,1027 g Ag Cl = 8,70 Proz. Cl.

Berechnet: 8,84 Proz. Cl.

Dehydrocorydalingoldchlorid.

$C_{22}H_{23}NO_4 HCl, Au Cl_3$.

Eine Probe der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes gab mit Goldchlorid eine ähnliche braunrote Fällung wie das Berberin. Ich versetzte daher eine gröfsere Menge der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes, nach starkem Ansäuern mit HCl, mit Goldchlorid im Ueberschufs. Den sich ausscheidenden braunen Niederschlag saugte ich ab, wusch ihn aus und löste ihn durch anhaltendes Kochen mit angesäuertem absoluten Alkohol, in dem er sehr schwer löslich war. Nach dem Erkalten schieden sich kleine, rotbraune Nadeln aus, die in Farbe und Gestalt durchaus denen des Berberingoldchlorids glichen. Der Schmelzpunkt wurde bei 219° ermittelt.

0,2081 g verloren bei 100° getrocknet Nichts und hinterliefsen 0,0578 g Au = 27,77 Proz. Au.

Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_4 . HCl, Au Cl_3$: Au = 27,90 Proz.

Dehydrocorydalinplatinchlorid.

$(C_{22}H_{23}NO_4, HCl)_2 Pt Cl_4 + 6H_2O$.

Beim Versetzen einer stark salzsauren wässrigen Lösung des Dehydrocorydalinhydrochlorids mit Platinchlorid im Ueberschufs, scheidet sich ein flockiger, gelblichweifser Niederschlag ab. Derselbe ist abzusaugen, mit Wasser nachzuwaschen und in absolutem, stark angesäuerten Alkohol zu lösen. Das in der Kälte auskrystallisierende Doppelsalz bildet schöne, hellgelbe, bis 5 mm lange Nadeln.

0,2346 g Substanz verloren bei 100° 0,0206 g H_2O = 8,78 Proz. H_2O.

Dieser Wert würde einem Krystallwassergehalt von 6 Molekülen entsprechen, denn die Formel $(C_{22}H_{23}NO_4 HCl)_2 PtCl_4 + 6H_2O$ verlangt 8,61 Proz. H_2O.

Bei der Platinbestimmung blieben zurück aus 0,214 g bei 100° getrockneter Subst. 0,037 g Pt = 19,29 Proz. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 8,61 Proz.	8,78 Proz.
Pt = 17,21 „	17,29 „

Aus dem jodwasserstoff- und chlorwasserstoffsauren Salze suchte ich die freie Base dadurch darzustellen, daſs ich zu Lösungen derselben Kalilauge, Natriumcarbonatlösung und Ammoniak fügte. Es trat jedoch keinerlei Fällung ein; ebensowenig konnte ich durch Ausschütteln mit Chloroform und Aether das freie Dehydrocorydalin isolieren.

Der berberinartige Charakter des Dehydrocorydalins lies jedoch erwarten, daſs dasselbe, ebenso wie das Berberin[1]) eine Acetonverbindung geben würde, aus der dann event. die freie Base, andere Salze und Verbindungen gewonnen werden konnten. Ein Versuch bestätigte diese Annahme.

Darstellung einer Acetonverbindung des Dehydrocorydalins.

Je 5,0 g des jodwasserstoffsauren Dehydrocorydalins wurden in einem Rundkolben mit 100 g Wasser und 50 g Aceton am Rückfluſskühler auf der Asbestpappe so lange gekocht, bis vollständige Klärung eingetreten war, die Lösung filtriert und mit starker Natronlauge alkalisch gemacht. Alsbald trübte sich die Flüssigkeit und allmählich schieden sich groſse, ölige Tropfen ab, die nach eintägigem Stehen erstarrt waren. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser so lange nachgewaschen, bis dasselbe alkalisch reagierte, und zwischen Flieſspapier getrocknet. Aus den Mutterlaugen konnten nur noch ganz geringe Mengen öliger Tropfen durch Eindampfen gewonnen werden. Die gepressten erstarrten Tröpfchen stellten auſsen hellgelb, innen braun gefärbte Massen dar, die zum weiteren Trocknen zerrieben und in einen vor Licht geschützten Schwefelsäure - Exsiccator gebracht wurden. Das anfänglich dunkelgelb gefärbte Pulver nahm allmählig eine hellere Farbe an. Um die wahrscheinlich vorliegende Acetonverbindung in eine analysierbare Form zu bringen, versuchte ich, dieselbe aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukrystallisieren. Eine kleine Probe

[1]) Arch. d. Pharm. 1890 p. 607.

des vollständig trocknen, hellgelben Pulvers löste ich zu diesem Zwecke durch ganz vorsichtiges Erwärmen in starkem Alkohol und setzte tropfenweise Wasser bis zur eben wieder verschwindenden Trübung zu: nach dem Stehen schieden sich gelbe Krystalle aus. Als jedoch dieser Versuch mit gröfseren Mengen anscheinend unter denselben Kautelen wiederholt wurde, wollte es nicht gelingen, jene Krystalle wieder zu erhalten. Auch Auflösen in reinem und in verdünntem Aceton führten zu keinem Ziele. Ich mufs es deshalb späteren Versuchen überlassen, diese Verbindung in krystallisierter Gestalt zu gewinnen. Dafs jedoch unter den obigen Bedingungen aus dem Dehydrocorydalin eine Acetonverbindung gebildet ist, dürfte keinem Zweifel unterliegen. Denn einmal spricht die dem Aceton-Berberin analoge Bildungsweise und Form dafür, und ferner der Umstand, dafs beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, Aceton abgespalten wird, unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Salze des Dehydrocorydalins.

Versuch, das freie Dehydrocorydalin darzustellen.

Gaze's[1]) Angaben über die Darstellung von reinem Berberin aus Aceton-Beberin folgend, erhitzte ich 1,0 g der Acetonverbindung mit 5 ccm Chloroform und 50 ccm absolutem Alkohol 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, destillierte dann einen Teil der gelb gefärbten Flüssigkeit ab, wobei sie einen braunen Farbenton annahm, und überliefs den Rest, geschützt vor Licht, der freiwilligen Verdunstung. In der Mitte der benutzten Glasschale setzten sich gelbe Körner an, die von einem braunen Rand umgeben waren. Letzterer konnte leicht durch Abspülen mit Essigäther entfernt werden, worauf die gelben Krystalle in Wasser gelöst wurden. Beim Verdunstenlassen im Exsiccator schieden sich gleichgeformte gelbe Krystalle ab, doch war die Menge derselben bis jetzt noch so gering, dafs sie bisher keiner Analyse unterworfen werden konnte.

Salzsaures Dehydrocorydalin aus der Acetonverbindung.

Durch Suspendieren der Acetonverbindung in Wasser, Erwärmen der Mischung und tropfenweisen Zusatz von verdünnter

[1]) Arch. d. Pharm. 1890 p. 609.

Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion, tritt unter Abgabe von Aceton vollständige Lösung zu einer hellgelb gefärbten Flüssigkeit ein. Nach dem Eindampfen krystallisiert das salzsaure Salz in kleinen, gelbroten, büschelförmig angeordneten Nadeln. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als dünne, geschichtete Tafeln. Der Schmelzpunkt des aus Wasser nochmals umkrystallisierten Salzes wurde bei 129^0 ermittelt.

Da ich die Beobachtung gemacht hatte, dafs beim Trocknen bei 100^0 während einigen Stunden das Krystallwasser wohl vollständig abgegeben wird, hingegen beim weiteren Stehenlassen im Trockenschranke das Gewicht von Tag zu Tag um 1 mg abnimmt, mufste ich annehmen, dafs hierbei Abspaltung eines Teiles der flüchtigen Säuren eintritt. Ich trocknete daher von jetzt an die meisten Salze über Schwefelsäure.

I. 0,2258 g des zerriebenen Salzes gaben über Schwefelsäure bei circa 14 tägigem Stehen bis zum konstanten Gewicht ab 0,034 g = 15,05 Proz. H_2O.

II. 0,1918 g derartig getrockneter Substanz lieferten 0,0705 g AgCl = 9,01 Proz. Cl. Berechnet 8,84 Proz. Cl.

Ich analysierte noch ein krystallwasserhaltiges Salz und erhielt dabei folgenden Wert:

III. 0,2177 g Substanz 0,066 g AgCl = 7,45 Proz. Cl.

Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_4HCl + 4H_2O$: Cl = 7,49 Proz.

Einen Teil des salzsauren Salzes krystallisierte ich aus Alkohol um und machte dabei die Beobachtung, dafs es in diesem Lösungsmittel etwas schwerer löslich ist als in Wasser. Auch schien die Krystallform eine andere zu sein, indem sich zunächst feine, hellgelbe Nadeln, später bräunliche, langgestreckte Tafeln ausschieden, die sich an und über einander legten. Unter dem Mikroskop betrachtet, erschienen sie als dünne Säulen oder Blättchen, die sich zu sehr vielen übereinander geschichtet hatten.

IV. 0,2027 g zerriebene Substanz erlitten über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von 0,0299 g = 14,70 Proz. H_2O.

V. 0,1728 g getrocknete Substanz lieferten 0,0631 g AgCl = 9,02 Proz. Cl.

Im Hinblick auf diese Analysendaten mufs man annehmen, dafs das aus wässriger Lösung gewonnene Salz identisch mit dem aus Alkohol umkrystallisierten ist, und dafs beiden die Formel

$$C_{22}H_{23}NO_4, HCl + 4H_2O$$

zukommt.

Es zeigt sich aber auch fernerhin, daſs das mit Hilfe der Acetonverbindung gewonnene Salz dieselben Eigenschaften hat, wie das durch Umsetzen des Hydrojodids mit Chlorsilber erhaltene.

Berechnet	Hydrochlorid aus Hydrojodid	Hydrochlorid aus Acetonverbdg. umk. aus H_2O	Hydrochlorid aus Acetonverbdg. umk. aus C_2H_5OH
$H_2O = 15{,}20$	15,70	15,05	14,70
$Cl = 8{,}84$	8,70	9,01	9,02

Bromwasserstoffsaures Dehydrocorydalin

$C_{22}H_{23}NO_4HBr + 4H_2O$.

Dasselbe wird analog dem Chlorhydrat aus der Acetonverbindung durch Erwärmen derselben mit verdünnter Bromwasserstoffsäure bis zum Verschwinden des Acetongeruches dargestellt. Dasselbe ist schwerer löslich in Wasser als das salzsaure Salz und krystallisiert daraus in gelbbraunen Nadeln, die beim Stehen am Licht eine gelb-grüne Farbe annehmen. Die lufttrockene Substanz sintert bei 126° zusammen, um bald darauf zu öligen, braunen Tröpfchen zu schmelzen.

Aus Alkohol umkrystallisiert, scheiden sich, ähnlich wie beim salzsauren Salz, erst hellgelbe Nadeln, beim längeren Stehen Tafeln und Säulen von dunklerer Farbe ab. Die Analyse des aus Wasser umkrystallisierten Salzes ergab folgende Werte:

I. 0,259 g zerriebene Substanz verloren über Schwefelsäure 0,0366 g = 14,13 Proz. H_2O.

II. 0,2224 g getrocknete Substanz lieferten 0,0941 g AgBr = 17,98 Proz. Br.

Das aus alkoholischer Lösung gewonnene Salz lieferte folgende Daten:

III. 0,2603 g erlitten über Schwefelsäure einen Wasserverlust von 0,0391 g = 15,02 Proz. H_2O

IV. 0,2212 g getrocknetes Salz ergaben 0,093 g AgBr = 17,85 Proz. Br.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{23}NO_4HBr$	II.	IV.
Br = 17,93 Proz.	17,98	17,85

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{23}NO_4HBr + 4H_2O$	I.	III.
$H_2O = 13{,}80$ Proz.	14,13	15,02

Jodwasserstoffsaures Dehydrocorydalin.

Beim Erwärmen der Acetonverbindung mit verdünnter Jodwasserstoffsäure scheidet sich ein amorpher, gelber Niederschlag aus, der, in heifsem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten dieselben charakteristischen, kleinen Nadeln liefert, welche durch Einwirkung von Jod auf Corydalin gewonnen werden.

Saures schwefelsaures Dehydrocorydalin.

$C_{22}H_{23}NO_4, H_2SO_4 + 3\,H_2O$.

Behandelt man die Acetonverbindung in analoger Weise mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine wässrige Lösung des sauren Salzes, aus der nach dem Erkalten prismatische, gelbe Krystalle anschiefsen. Dieselben sind durch Unkrystallisation aus warmem Wasser zu reinigen.

I. 0,208 g Substanz verloren bei 100° 0,0217 g = 10,43 Proz. H_2O.

II. 0,2209 g Substanz verloren 0,0228 g = 10,27 Proz. H.

III. 0,2226 g „ „ 0,023 g = 10,33 „ „

IV. Bei der Schwefelsäurebestimmung lieferten 0,1863 g getrocknete Substanz 0,0935 g $BaSO_4$ = 21,15 Proz. H_2SO_4.

V. Bei der Elementaranalyse im beiderseits offenen, mit einem Gemisch von gekörntem Kupferoxyd und Bleichromat beschickten Rohre mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale lieferten 0,1981 g getrocknete Substanz 0,4134 g CO_2 und 0,0984 H_2O.

VI. Eine Elementaranalyse in einem ebenso gefüllten Rohr ergab aus 0,1996 g getrockneten Salzes 0,4158 g CO_2 und 0,0986 g H_2O.

Ber.:	Gef.: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
H_2O = 10,44	10,43	10,27	10,33	—	—	—
H_2SO_4 = 21,16	—	—	—	21,15	—	—
C = 57,02	—	—	—	—	56,91	56,81
H = 5,39	—	—	—	—	5,50	5,46

Der gefundene Wassergehalt deutet auf eine Formel mit 3 Molekülen Krystallwasser hin. Die gefundenen Werte von C und H berechtigen zu der Annahme, dafs ein Salz mit 23 Atomen H vorliegt. Denn das schwefelsaure Salz von der Formel $C_{22}H_{25}NO_4$, H_2SO_4 würde

56,77 Proz. C.
5,80 „ H.

enthalten. Die gefundenen Daten bestätigen daher die frühere Annahme, dafs dem Corydalin die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ und dem Dehydrocorydalin $C_{22}H_{23}NO_4$ zuzuerteilen ist.

Salpetersaures Dehydrocorydalin.

$C_{22}H_{23}NO_4 \, HNO_3 + 2 \, H_2O$.

Nur bei einer Probe ist es mir gelungen, das Nitrat direkt aus der Acetonverbindung zu gewinnen, indem ich zu der erwärmten Mischung derselben mit Wasser tropfenweise verdünnte Salpetersäure zufügte, bis schwach saure Reaktion und zugleich Lösung eingetreten war. Es krystallisierten daraus dunkelgelb gefärbte Nadeln. Nach dem Eindampfen der Mutterlaugen schieden sich nur noch braune, amorphe Massen ab: jedenfalls nur Oxydationsprodukte. Auch wenn die Acetonverbindung in starkem Alkohol durch ganz gelindes Erwärmen gelöst und tropfenweise verdünnte Salpetersäure bis zur sauren Reaktion zugesetzt wurde, resultierten nur braune, die Oberfläche bedeckende und an den Wandungen des Gefäſses haftende Schuppen. Hingegen konnte ich aus den Filtraten von den Halogenbestimmungen der Dehydrocorydalinsalze das salpetersaure Salz leicht isolieren. Namentlich bei der Analyse der Chloride und Bromide, die in Wasser leicht löslich sind, konnte ich durch Zufügen von einigen Tropfen Salpetersäure und von Silbernitrat im geringen Ueberschuſs nach dem Abfiltrieren von dem ausgeschiedenen Halogensilber Lösungen des Nitrats erhalten, aus denen es sich nach dem Erkalten und weiter beim Verdunsten im Exsiccator in gelben, verhältnismäſsig langen Nadeln ausschied. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigten die angeschossenen, gelben Krystalle gleichfalls die Form von Nadeln.

0,2030 g lufttrockener Substanz verloren bis zum konstanten Gewicht bei 100° getrocknet 0,0162 g H_2O = 7,98 Proz. H_2O.

0,1868 g derartig getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung im Kupferoxyd-Bleichromatrohr mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale 0,4203 g CO_2 und 0,0956 g H_2O.

Berechnet sind für $C_{22}H_{23}NO_4 \, HNO_3 + 2 \, H_2O$

H_2O = 7,75 Proz.

Gefunden H_2O = 7,98 Proz.

Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_4, HNO_3$	Gefunden
C = 61,68 Proz.	C = 61,34 Proz.
H = 5,60 „	H = 5,67 „

Dehydrocorydalingoldchlorid aus der Acetonverbindung.

$C_{22}H_{23}NO_4HCl\,AuCl_3$.

Das Golddoppelsalz stellte ich ebenso, wie oben dar, indem ich eine aus der Acetonverbindung gewonnene, wässerige Lösung des salzsauren Dehydrocorydalins mit Goldchloridlösung versetzte, den braunroten Niederschlag absaugte, auswusch und aus salzsäurehaltigem, absoluten Alkohol umkrystallisierte. Ich erhielt die gleichen braunroten, charakteristischen kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 219°.

0,2137 g Substanz hinterliefsen

0,0597 g Au = 27,94 Proz. Au.
Berechnet 27,91 „ Au.

Dehydrocorydalinplatinchlorid aus der Acetonverbindung.

$(C_{22}H_{23}NO_4 \,.\, HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$.

Die Darstellung geschah in ganz entsprechender Weise, wie bei dem früher erhaltenen Dehydrocorydalinplatinchlorid. Die aus Alkohol umkrystallisierten gelben Nadeln ergaben folgende Werte:

0,2086 g lufttrockener Substanz bei 100—105° getrocknet gaben ab 0,0182 g H_2O = 8,72 Proz. H_2O.

0,1904 getrocknetes Salz hinterliefs 0,0332 g Pt = 17,43 Proz. Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O =	8,61	8,72
Pt =	17,21	17,43

Chloroform-Dehydrocorydalin.

$C_{22}H_{23}NO_4 \,.\, CHCl_3$.

E. Schmidt[1]) hat zuerst aus dem Berberin ein Chloroform-Berberin $C_{20}H_{17}NO_4 \,.\, CHCl_3$ als gut krystallisierende, sehr beständige Verbindung dargestellt. Die sonstigen, mit dem Berberin übereinstimmenden Reaktionen des Dehydrocorydalins liefsen vermuten, dafs dasselbe auch eine ähnliche, charakteristische Verbindung geben würde. Nach E. Schmidt wurde 1,0 g fein zerriebenes Dehydrocorydalinhydrojodid mit 50 ccm Wasser angeschüttelt, die Mischung mit 30 ccm Chloroform ver-

[1]) Arch. d. Pharm. 1887.

setzt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Die Flüssigkeit wurde einige Zeit auf dem Dampfbade erwärmt und wiederholt kräftig durchgeschüttelt. Dabei wurde die vorher gelb gefärbte wässerige Schicht fast farblos, während das Chloroform gelblich gefärbt erschien. Im Scheidetrichter wurde das Chloroform von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Darauf wurde der gröfste Teil des Chloroforms abdestilliert und der Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb ein brauner Rückstand, der, nach dem Abspülen mit Alkohol, in wenig warmem Chloroform gelöst wurde, worauf die klare, braune Flüssigkeit in einem verschliefsbaren Gefäfs mit viel Alkohol überschichtet wurde. Nach längerem Stehen schieden sich tafelförmige, fast farblose Krystalle ab, ähnlich denen, welche das Chloroform-Berberin darstellte. Der Schmelzpunkt der zwischen Fliefspapier getrockneten Krystalle lag bei 162—163°. Bei 100° erlitt die zerriebene Substanz keinen Gewichtsverlust.

0,2327 g Substanz lieferten nach Carius 0,2073 g AgCl = 22,03 Proz. Cl.

Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_4 . CHCl_3$: Cl = 21,98 Proz.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Dehydrocorydalinhydrojodid.

E. Schmidt[1]) hat auch das Reaktionsprodukt von Berberin und gelbem Schwefelammonium zuerst dargestellt, und Gaze[2]) hat alsdann weitere Untersuchungen hierüber angestellt. Es schien von Interesse zu sein, auch das Dehydrocorydalin nach dieser Richtung hin einer Prüfung zu unterziehen.

Zu einer verdünnt-alkoholischen heifsen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes wurde daher gelbes Schwefelammonium hinzugefügt. Sehr bald, namentlich nach dem Erkalten, schieden sich kleine, braune Nadeln ab, die in dem Verhalten eine grofse Aehnlichkeit mit dem Berberinwasserstoffpolysulfid zeigten.

Auch die Uebereinstimmung dieser Reaktion mit der des Berberins beweist wieder die nahe Verwandtschaft der beiden Alkaloide.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1887, p. 148.
[2]) „ „ „ 1890, p. 631.

Reduktion des Dehydrocorydalins.

Um zu konstatieren, ob das Dehydrocorydalin, entsprechend dem Berberin, bei der Reduktion wieder vier Atome Wasserstoff, ev. unter Rückbildung von Corydalin, aufnimmt, suspendierte ich 5,0 g Aceton-Dehydrocorydalin in Wasser, fügte verdünnte Schwefelsäure im grofsen Ueberschufs und Zinkpulver hinzu und vermehrte die Wasserstoffentwicklung durch zeitweiliges gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach einigen Tagen war die anfangs intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit fast farblos geworden. Ich filtrierte nun die Lösung vom überschüssigen Zink ab, fügte so viel starke Natronlauge zu, bis der anfangs ausgeschiedene Brei von Zinkhydroxyd in Lösung gegangen war, trennte durch Filtrieren den weifsen Niederschlag von der Flüfsigkeit und schüttelte ihn noch feucht wiederholt mit Aether aus. Die ätherische, schwach gelb gefärbte Lösung engte ich durch Abdestillieren auf ein kleines Volumen ein. Nach einiger Zeit schieden sich aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit farblose Krystalle aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie zeigten eine ähnliche Form wie das Corydalin und den Schmelzpunkt desselben 135°. Sie ergaben auch, wie aus der beigefügten Tabelle zu ersehen ist, dieselben Reaktionen wie das Corydalin und färbten sich gleichfalls am Licht gelb. Auch eine Elementaranalyse bestätigte, dafs durch die Reduktion des Dehydrocorydalins wieder vier Atome H in das Molekül eingetreten sind.

0,2400 g Substanz im Exsiccator getrocknet, lieferten im Bleichromat-Kupferoxydrohr 0,6266 g CO_2 und 0,1524 g H_2O.

Berechnet für: $C_{22}H_{27}NO_4$	Gefunden:
C = 71,54 Proz.	71,20 Proz.
H = 7,32 „	7,5 „

Es lag daher die Vermutung nahe, dafs durch die Reduktion des Dehydrocorydalins das Corydalin mit allen seinen Eigenschaften wieder gewonnen wäre. Zur Bestätigung dieser Annahme versuchte ich, das Goldsalz darzustellen, welches bei dem naturellen Corydalin aufserordentlich charakteristisch ist.

Hierbei machte ich jedoch Wahrnehmungen, die nur auf ein Vorhandensein einer mit dem Corydalin isomeren Base schliefsen liefsen.

Methoxylbestimmungen im Dehydrocorydalin-hydrojodid.

Dobbie und Lauder[1]) haben im Corydalin vier Methoxyle nachgewiesen. Demnach war es wahrscheinlich, dafs auch in dem Dehydrocorydalin gleichfalls 4 $(O . CH_3)$ vorhanden wären. Zum Nachweis hiervon verfuhr ich in der von Zeisel[2]) angegebenen Methode, nach welcher durch Einwirkung starker Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° aus den Methoxylgruppen die Methyle in Form von Jodmethyl abgespalten werden, welches dann in alkoholischer Silbernitratlösung Jodsilber abscheidet.

0,2397 g lufttrockenes jodwasserstoffsaures Dehydrocorydalin lieferte bei dieser Bestimmung 0,4297 g $Ag J = 23,65$ Proz. $O \cdot CH_3$.

Berechnet sind für die Formel $C_{22} H_{23} NO_4 HJ + 2 H_2 O$ für $4 (O \cdot CH_3) = 23,44$ Proz.

Es dürfte hierdurch der Beweis erbracht sein, dafs auch das Dehydrocorydalin vier Methoxylgruppen enthält.

Ich versuchte nun, diesen entmethylierten Körper rein darzustellen, weil eine Analyse desselben in reiner Gestalt mit noch gröfserer Genauigkeit zwischen der wahrscheinlicheren und unwahrscheinlicheren Formel des Corydalins entscheiden mufste.

Aus der nach Abspaltung der vier Methylgruppen resultierenden braunen Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten gelbbraune Krystalle ab. Nach Entfernung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure lösten sich dieselben in heifsem Alkohol auf, ohne jedoch wieder aus demselben zu krystallisieren. Auch nach anhaltendem Kochen mit Chlorsilber und Salzsäure krystallisierte aus der filtrierten Flüfsigkeit Nichts aus. Beim Zufügen von Gold- und Platinchlorid zu kleinen Proben trat sofort Reduktion ein. Auch der Versuch, mit Silbernitrat die ganze Menge in das Nitrat umzusetzen, führte zu keinem Ziele.

Es wurde daher eine neue Menge jodwasserstoffsauren Dehydrocorydalins mit der fünffachen Menge starker Jodwasserstoffsäure ohne Zusatz von amorphem Phosphor auf der Asbestpappe ca. zwei Stunden lang am Steigrohr erhitzt, die überschüssige Säure in eine Schale abgegossen und abgedampft, die im Kolben abgeschiedene

---

[1]) Chem. Pharm. Ctrbl. 1892. II. p. 220.

[2]) Monatshefte f. Chem. 1885. pag. 989.

Krystallmasse mit verdünnter Jodwasserstoffsäure in eine andere Schale hineingespült. Nach langem Erhitzen auf dem Dampfbade hatten sich in der Mitte der Schale krystallinische, hellgelbeKörper angesetzt, die von einen braunen Rand umgeben waren. Die ganze Menge wurde nochmals mit verdünnter Jodwasserstoffsäure durchfeuchtet und von Neuem zur Trockne verdampft. Der braune Rand war kleiner, die krystallinischen, gelben Körper heller geworden. Ich brachte dieselben nun in ein kleines Becherglas und spülte sie mehrere Male mit starkem kalten Alkohol, in dem sie sich als schwer löslich erwiesen, ab und trocknete sie schliefslich auf dem Dampfbade. In dieser Form verwendete ich sie zu den Analysen.

I. 0,2938 g Substanz ergaben nach Carius 0,1575 g AgJ = 28,97 Proz. J.

II. Bei der Verbrennung im Bleichromatrohr mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale lieferten 0,2477 g Substanz 0,4448 g CO_2 und 0,0989 g H_2O.

III. Eine andere, aber nach derselben Weise dargestellte Probe lieferte von 0,2464 g getrockneter Substanz 0,4446 g CO_2 und 0,0927 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:		Berechnet für:
$C_{18}H_{15}NO_4HJ$	I.	II.	III.	$C_{18}H_{17}NO_4HJ$
J = 29,06	28,97	—	—	J = 28,96
C = 49,42	—	48,98	49,16	C = 49,20
H = 3,66	—	4,40	418	H = 4,10

Obschon die gefundenen Werte besser mit der Formel $C_{18}H_{17}NO_4HJ$, welche weiter auf $C_{22}H_{29}NO_4$ als richtige Formel des Corydalins hinweisen würde, im Einklange stehen, so stehen sie doch auch nicht mit der Formel $C_{18}H_{15}NO_4HJ$ im Widerspruch, namentlich wenn man erwägt, dafs die fragliche Verbindung nicht umkrystallisiert werden konnte.

Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen scheint mir die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ für das Corydalin, unter Berücksichtigung der fast übereinstimmenden Werte, die Dobbie und Lauder, Freund und Josephi und ich bei der Analyse der Base gefundenhaben, die richtigere zu sein. Es sprechen dafür ferner die von mir bei der wiederholten Analyse des salpetersauren Corydalins ermittelten Daten, und weiter die Werte, welche die Analyse des sauren schwefelsauren Dehydrocorydalins ergab.

Ferner scheint es mir durch die vorstehenden Versuche nachgewiessn zu sein, daſs eine direkte Beziehung des Corydalins zum Berberin besteht.

Dem Berberin kommt die Formel $C_{20}H_{17}NO_4$ zu, es unterscheidet sich also von dem Dehydrocorydalin $C_{22}H_{23}NO_4$ durch einen Mindergehalt von 2 CH_3. Berücksichtigt man, daſs das Berberin 2 Methoxylgruppen und wahrscheinlich eine Oxymethylengruppe enthält, das Dehydrocorydalin hingegen 4 Methoxylgruppen, so könnte man vermuten, daſs die Formeln beider Basen zu schreiben seien:

$$C_{17}H_9N(O.CH_3)_2\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2 = \text{Berberin.}$$

$$C_{18}H_{11}N(O.CH_3)_4 \text{ Dehydrocorydalin.}$$

Weitere Untersuchungen werden lehren, ob diese naheliegenden Beziehungen der beiden Basen die richtigen sind.

Goldsalz des reduzierten Dehydrocorydalins.

$$C_{22}H_{27}NO_4.HCl, AuCl_3 + 4H_2O.$$

Stellte ich unter ganz den gleichen Bedingungen wie beim Corydalin aus dem reduzierten Dehydrocorydalin durch Fällen mit Goldchlorid in wässeriger Lösung das Goldsalz dar, saugte den gelblich weiſsen Niederschlag ab und krystallisierte ihn aus Alkohol um, so zeigte schon die alkoholische Lösung nicht die gelbrote, sondern eine rein hellgelbe Farbe. Noch auffälliger war der Unterschied in der Färbung, Form und Löslichkeit der Krystalle. Während das Corydalingoldchlorid rote, büschelig angeordnete, oft ziemlich derbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln bildete, waren die Krystalle des Goldsalzes des reduzierten Dehydrocorydalins hellgelbe, feine, sehr schön ausgebildete, leicht lösliche Säulen. Auch die Analyse bestätigte, daſs ein ganz anderes Goldsalz vorlag und zwar ein normales von der Formel $C_{22}H_{27}NO_4.HCl.AuCl_3 + 4H_2O$.

Bei längerem Liegen an der Luft verlor das Salz einen Teil des Krystallwassers, woher es kommen mag, daſs nur bei einem frisch dargestellten und sofort analysierten Präparat der berechnete Krystallwassergehalt fast vollständig gefunden wurde.

Beim Trocknen bei 100° nahm das Goldsalz eine braune Färbung an.

I. 0,2008 g verloren 0,0174 g H_2O.
II. 0,2308 „ „ 0,0211 „ „
III. 0,2316 „ „ 0,0205 „ „
IV. 0,2859 „ „ 0,0235 „ „

Berechnet für:	Gefunden:			
4 Moleküle H_2O	I.	II.	III.	IV.
H_2O = 9,22 Proz.	8,66	9,14	8,85	8,22.

V. 0,1834 g getrocknete Substanz hinterließen 0,0511 g Au.
VI. 0,2097 g getrocknete Substanz 0,0583 g Au.
VII. Bei der Elementaranalyse im Bleichromatrohr fand ich aus 0,2111 g getrockneter Substanz 0,2884 g CO_2 und 0,0742 g H_2O.

Bei den Chlorbestimmungen machte ich dieselbe Erfahrung wie beim Corydalingoldchlorid. Ich führte daher eine Analyse ähnlich wie dort durch Kochen der getrockneten Substanz mit konzentrierter Natriumkarbonatlösung aus und fand dabei aus

VIII. 0,2624 g getrockneter Substanz 0,2114 g AgCl.

	Gefunden:			
	V.	VI.	VII.	VIII.
Au	27,86	27,80	—	—
C	—	—	37,23	—
H	—	—	3,90	—
Cl	—	—	—	19,93

Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_4 . HCl . AuCl_3$
Au = 27,75 Proz.
C = 37,25 „
H = 3,95 „
Cl = 20,03 „

Die weiteren Untersuchungen der durch Reduktion des Dehydrocorydalins erhaltene Base werden lehren, ob dieselbe auch in anderer Beziehung Verschiedenheiten von dem naturellen Corydalin zeigte.

Bulbocapnin.

$C_{19}H_{19}NO_4$.

Adermann[1]) hat auch dieses Alkaloid dargestellt und es mit „Corydalin" bezeichnet. Er giebt an, daſs sich seine Base B mit grau-grüner Farbe in Aetzalkalien löst, ein Verhalten, welches von allen Corydalisalkaloiden nur das Bulbocapnin zeigt. Das salzsaure Salz krystallisiert nach Adermann's Mitteilungen aus verdünnten Lösungen sehr leicht in feinen, seidenglänzenden, langen Nadeln — aus konzentrierten, dagegen körnig krystallinisch. Auch dieses Ver-

[1]) Inaug. Dissert. Dorpat 1890.

halten ist charakteristisch für das Bulbocapnin. Adermann glaubt dieser Base die Formel $C_{22}H_{21}NO_4$ zuerteilen zu sollen.

Freund und Josephi[1]) haben den Namen Bulbocapnin für die bei 199° schmelzende Corydalisbase eingeführt.

Dieselbe krystallisiert nach Angaben dieser Forscher aus Alkohol in Rhomben und löst sich leicht in Chloroform. Vom Corydalin unterscheidet sich das Bulbocapnin besonders dadurch, daſs es in Aetzalkalien mit grüner Farbe löslich ist, eine Färbung, welche auch die konzentrierten Salzlösungen zeigen. Es ist nicht so lichtempfindlich wie das Corydalin, wenigstens kann das salzsaure Salz tagelang selbst im direkten Sonnenlichte stehen, ohne seine Farbe zu verändern. Das salzsaure Bulbocapnin krystallisiert im Gegensatz zu dem salzsauren Corydalin sehr leicht, und zwar in seidenglänzenden, langen, zu Rosetten angeordneten Nadeln; aus konzentrierter Lösung jedoch in körnig-krystallinischer Gestalt.

Freund und Josephi[2]) haben dem Bulbocapnin zuerst die Formel $C_{34}H_8N_2O_7$ beigelegt, dieselbe jedoch später[3]) in $C_{19}H_{19}NO_4$ umgeändert.

Die von mir mit selbstdargestellten Bulbocapnin vom Schmp. 199° im Kupferoxydrohre ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,2416 g Subst. lieferten 0,6204 g CO_2 und 0,1314 g H_2O.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp brauchten 0,2336 g Subst. 7.90 ccm $^1/_{10}$ N. HCl = 4,73 Proz. N.

Berechnet für: $C_{19}H_{19}NO_4$	Gefunden:
C = 70 15	70,03
H = 5.84	6,04
N = 4,30	4,73

Die gefundenen Werte stimmen mit der von Freund und Josephi aufgestellten Formel $C_{19}H_{19}NO_4$ überein. Ich habe daher keine weiteren Analysen ausgeführt, auch keine Salze dargestellt, sondern nur das Verhalten des Bulbocapnins gegen Jod studiert, und zwar habe ich zu diesen Versuchen ein von E. Merck bezogenes Bulbocapnin vom Schmp. 199° verwendet.

---

1) Annal. d. Chem. 277. p. 10.
2) Ber. d. deutschen chem. Ges. 25. 2413.
3) Annal. d. Chemie 277. p. 10,

Verhalten des Bulbocapnins gegen Jod.

Beim tropfenweisen Zufügen von alkoholischer Jodlösung zu alkoholischer Bulbocapninlösung ging die braune Farbe nicht wie bei dem Corydalin in eine gelbe über, vielmehr zeigte sich anfangs eine dunkelgrüne Färbung, die bei weiterem Jodzusatz schwarzgrün wurde. Darauf wurden 0,4355 g Bulbocapnin in alkoholischer Lösung mit 2,1205 g getrockneten Jods in einer Druckflasche drei Stunden im Dampfbade erwärmt. Nach dem Erkalten hatten sich am Boden und an den Wandungen der Flasche schwarze, kohleartige Massen ausgeschieden, während die Flüssigkeit selbst braunschwarz gefärbt war. Ich fügte nun 180 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2 S_2 O_3$ Lösung, d. h. einen geringen Ueberschufs derselben, zu, ferner wenig Natriumbicarbonat und etwa 2,0 g Jodkalium, und erwärmte die Mischung mehrere Tage lang auf dem Wasserbade. Während beim Corydalin sehr bald eine Zerlegung der gebildeten Perjodide eintrat, blieb hier die Lösung grau-schwarz gefärbt, und die schwarzen Partikeln veränderten sich auch dann nicht, als ich unter Aufgabe des quantitativen Versuchs, zu einer Probe wässrige schweflige Säure hinzufügte. Weiter angestellte Versuche, durch Kalilauge die Perjodide zu zerlegen und die freigemachte Base durch Aether auszuschütteln, führten zu keinem Resultate. Ich dampfte nun die schwarze Flüssigkeit ein, filtrierte die ausgeschiedenen, kohleartigen Massen ab und wusch sie mit Wasser sorgfältig aus. Eine Probe derselben schüttelte ich mit Wasser an und versuchte sie durch Erhitzen mit feuchtem Chlorsilber umzusetzen; es trat jedoch keine merkliche Veränderung der wässrigen Flüssigkeit ein, auch die schwarzen Partikeln blieben zusammengeballt. Erst nach dem Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure und nach mehrmaligem Aufkochen, wurde die Flüssigkeit tiefschwarz, indem die dunklen Massen in Lösung gingen. Nach dem Erkalten filtrierte ich das überschüssige Ag Cl und gebildete Ag J ab, versetzte die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Bleiessig und leitete H_2S ein. Das ausgeschiedene PbS entfernte ich durch Abfiltrieren, den Schwefelwasserstoff durch Eindampfen und liefs einige Tropfen der nun heller gefärbten Flüssigkeit auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten: neben noch grauschwarzen, nicht krystallisierten Massen, zeigten sich einige farblose, tafelförmige Krystalle. Auch

gab die Lösung mit Gold- und Platinchlorid gut ausgebildete, nadelförmige Krystalle, während vor der Behandlung mit Bleiessig nur schwarze, amorphe Fällungen eingetreten waren.

Nach diesem, mit einer kleinen Probe angestellten Versuch, behandelte ich die Menge der kohligen Massen in gleicher Weise, konnte jedoch, auch nach wiederholtem Zusatz von Bleiessig und Entfernen des Bleies mit Schwefelwasserstoff, keine ungefärbte Lösung und nach dem Verdunsten nur wenig farblose Krystalle erhalten.

Ich gab daher diesen Versuch auf, weil durch jene Beobachtungen bereits dargethan war, dafs bei der Einwirkung von Jod auf Bulbocapnin kein gelber, dem Berberin verwandter Körper gebildet wird.

Bulbocapnin und Jodmethyl in alkalischer Lösung.

Freund und Josephi[1]) haben durch Digestion von Bulbocapnin mit überschüssigem Jodmethyl das Jodmethylat

$$C_{19}H_{19}NO_4 \cdot CH_3J$$

in bei 257⁰ schmelzenden glänzenden Tafeln erhalten. Die beiden Forscher geben an, dafs in dem Bulbocapnin eine Methoxylgruppe und wahrscheinlich drei Hydroxylgruppen[2]) vorhanden sind. Die drei H Atome der Hydroxyle versuchte ich durch Methyl zu ersetzen, um dadurch einen Körper zu erhalten, dem die Formel $C_{22}H_{25}NO_4$ zukommen würde.

Zu diesem Zwecke löste ich 1,0 g Bulbocapnin in Methylalkohol auf, fügte der Flüssigkeit eine Lösung der berechneten Menge KOH (3 Moleküle KOH auf ein Mol. Bulbocapnin) = 0,6 g in Methylalkohol, sowie überschüssiges Jodmethyl zu und erhitzte die Mischung mehrere Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade. Die in der Kälte grüne Flüssigkeit, herrührend von der Lösung des Bulbocapnins in überschüssigem Alkali, zeigte nach der Einwirkung eine gelbbraune Farbe. Beim Verdunsten des Methylalkohols und des überschüssigen Jodmethyls auf dem Wasserbade blieben grünliche Krystalle zurück, von denen ich eine Probe in

---

[1]) Anm. d. Chem. 277. p. 14.
[2]) „ „ „ 277. p. 15.

schwach salzsäurehaltigem Wasser durch Kochen auflöste. Die erhaltene klare Flüssigkeit teilte ich in zwei Teile und fügte zu dem einen nach dem Erkalten verdünnte Natronlauge, zu dem anderen Natriumcarbonatlösung zu: es trat jedoch bei beiden zunächst keine Fällung ein, ein Beweis dafür, dafs unverändertes Bulbocapnin nicht mehr vorhanden sein konnte. Erst nach mehrstündigem Stehen schieden sich aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Probe durchsichtige Krystalle ab, welche nach dem Abwaschen und Trocknen bei 235⁰—240⁰ schmolzen. Bei einer Prüfung auf Jod konnte ich in einer Probe dasselbe nachweisen. Es schien demnach nur eine Addition von Jodmethyl eingetreten zu sein. Bei einem Versuch, den gebildeten Körper aus heifsem Wasser umzukrystallisieren, schieden sich nach dem Erkalten glänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 235⁰—240⁰ ab.

Eine von der bei 100⁰ getrockneten Substanz ausgeführte Elementaranalyse ergab folgende Werte: 0,2357 g lieferten 0,4472 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.

Bei einer nach Carius ausgeführten Jodbestimmung wurden aus 0,2639 g Substanz 0,1322 g Ag J = 27,05 Proz. J gefunden.

Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_4 \cdot CH_3J$	Gefunden:
C = 51,39	51,71
H = 4,7	4,88
J = 27,19	27,05

Die gefundenen Werte lehren, dafs auch in alkalischer Lösung nur ein Bulbocapninjodmethyl gebildet war: $C_{19}H_{19}NO_4 . CH_3J$.

Freund und Josephi[1]) geben jedoch den Schmelzpunkt ihres aus Wasser umkrystallisierten Jodmethylats bei 257⁰ liegend an; ich habe auch bei den aus Wasser umkrystallisierten glänzenden Tafeln zu wiederholten Malen den Schmelzpunkt nur zwischen 235⁰ und 240⁰ gefunden.

Bulbocapnin und Essigsäureanhydrid.

Wenn nach Freund und Josephi im Molekül des Bulbocapnins drei alkoholische Hydroxyle vorhanden sind, so mufste es mit Wahrscheinlichkeit gelingen, drei Acetylgruppen einzuführen.

[1]) Ann. d. Chem. 277. p. 14.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich 2,0 g Bulbocapnin mit 15,0 g Essigsäureanhydrid und etwa 0,2 g entwässertem Natriumacetat vier Stunden lang am Steigrohr bis zum schwachen Sieden. Anfangs war die Flüssigkeit ungefärbt, bei weiterer Einwirkung trat jedoch eine prachtvolle, blaue Fluorescenz ein. Nach vierstündigem Erhitzen verjagte ich das Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbade, nahm den Rückstand mit Essigäther auf, filtrierte die ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Natriumacetat ab und überliefs sie der freiwilligen Verdunstung. Die zurückbleibende weifse Krystallkruste löste ich ohne Erwärmen in absolutem Alkohol, versetzte die schön blau fluorescierende Flüssigkeit mit soviel Wasser, dafs sie eben noch klar blieb, und liefs sie in der Kälte verdunsten. Beim Stehen schieden sich kleine, weifse Nadeln ab, die sich zu kleinen Büscheln anordneten.

Bei der Elementaranalyse im Kupferoxydrohr fand ich aus 0,2078 g vorher im Exsiccator getrockneter Substanz 0,5083 g CO_2 und 0,1037 g H_2O.

	$C_{19}H_{16}NO_4(C_2H_3O)_3$	Gefunden:
C	66,52	66,69
H	5,54	5,53

Nach dem Ergebnis der Elementaranalyse scheint es mir nicht zweifelhaft, dafs 3 (C_2H_3O) in das Bulbocapnin eingetreten sind. Demnach würde auch die Annahme Freund und Josephi's richtig sein, dafs das Bulbocapnin die Formel:

$$C_{18}H_{13}N(O.CH_3)(OH)_3$$

hat. Und dem triacetylierten Bulbocapnin würde die Formel

$$C_{18}H_{13}N(O.CH_3)(O.OC_2H_3)_3$$

zukommen.

Salzsaures triacetyliertes Bulbocapnin.

Versetzt man eine kalte alkoholische Lösung des triacetylierten Bulbocapnins mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion und darauf mit Wasser bis zur eben wieder verschwindenden Trübung und überläfst die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich allmälig kleine, weifse, büschelig angeordnete, den Krystallen der freien Base sehr ähnliche Nadeln aus.

Den Chlorgehalt dieser Krystalle versuchte ich auf verschiedene Weise zu bestimmen.

I. 0,2091 g Substanz verloren bei 100° 0,0316 g = 15,11 Proz.

0,1775 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nach Carius 0,0052 g Ag Cl = 0,62 Proz. Cl.

Offenbar war bei dem Trocknen bei 100° nicht allein Krystallwasser, sondern auch Salzsäure abgespalten. Es ist demnach das triacetylierte Bulbocapnin, wie erwartet werden mufste, eine sehr schwache Base.

Berechnet für $C_{19}H_{16}NO_4 . (O C_2 H_3)_3 . H Cl$

Cl = 7,28 Proz.

Gefunden Cl = 0,62 „

II. Eine andere Probe trocknete ich über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht. Dabei verloren 0,2555 g Substanz 0,0298 g H_2O = 11,66 Proz. H_2O.

0,2257 g derartig getrockneter Substanz ergaben 0,0349 g Ag Cl
= 3,85 Proz. Cl berechnet für getrocknete Substanz,
= 3,36 „ Cl „ „ wasserhaltige Substanz.

Ich führte diesmal die Chlorbestimmung so aus, dafs ich das getrocknete Salz in wenig starkem Alkohol löste, zerriebenes Silbernitrat und starke Salpetersäure zufügte, die Mischung mit viel Wasser verdünnte, einmal aufkochte und das ausgeschiedene Ag Cl abfiltrierte.

III. Zum dritten Male versuchte ich, den Chlorgehalt aus dem lufttrockenen Salz zu bestimmen. Ich verfuhr dabei in der Weise, dafs ich eine bestimmte Menge der Substanz direkt in ein Becherglas abwog, dieselbe mit überschüssigem, zerriebenen Silbernitrat mischte, starke Salpetersäure, Wasser und wenig Alkohol zusetzte, die Flüssigkeit aufkochte und das ausgeschiedene Ag Cl abfiltrierte.

0,2494 g lufttrockener Substanz lieferten 0,036 g Ag Cl = 3,56 Proz. Cl.

IV. Zu dieser Analyse verwendete ich ein später, aber auf gleiche Weise dargestelltes Präparat. Die Bestimmung selbst führte ich mit lufttrockenem Material nach Carius aus.

0,2817 g Substanz ergaben 0,0414 g Ag Cl = 3,62 Proz. Cl.

Die bei Analyse I gefundenen Daten können nicht in Betracht kommen. Hingegen stimmen die bei II, III und IV gefundenen Werte auf lufttrockenes Salz berechnet, annähernd überein:

Gefunden:

	II.	III.	IV.
H_2O =	11,66	—	—
Cl =	3,36	3,56	3,62

Nach diesen Daten aber eine Formel aufzustellen, dürfte gewagt sein, wenn dieselben auch auf die eines basischen Salzes:

$$2[C_{19}H_{16}NO_4(O C_2 H^3)_3] H Cl + 6 H_2O$$

einigermafsen stimmen. Ein solches verlangt

H_2O = 10,32 Proz.

Cl = 3,39 „

Platinchlorid und triacetyliertes Bulbocapnin.

Säuert man eine in absolutem Alkohol bereitete Lösung des triacetylierten Bulbocapnins mit Salzsäure stark an und fügt Platinchlorid im Ueberschuſs zu, so scheiden sich beim Verdunsten kleine, hellgelb gefärbte Nadeln ab. Nach dem Absaugen, Abspülen mit Alkohol und Trocknen zwischen Flieſspapier sehen sie wie Nadeln des salzsauren Salzes aus, welche durch Platinchlorid gelb gefärbt sein könnten.

I. 0,2105 g verloren bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet 0,0105 g = 4,98 Proz und hinterlieſsen 0,0224 g Pt = 10,64 Proz. Pt berechnet auf luftrockene Substanz.

Weitere Analysen führte ich aus mit Material späterer Darstellung, welches 1, 2, 3 und 4 mal aus mäſsig erwärmten, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzten Alkohol umkrystallisiert war.

II. 0,2408 g verloren bei 100° 0,0066 g = 2,74 Proz. und lieferten 0,0288 g Pt = 11,96 Proz. Pt.

III. 0,2880 g lufttrockenes Salz ergaben 0,0349 g Pt = 12,11 Proz. Pt.

IV. 0,2072 g lufttrockenes Salz lieferten 0,0267 g Pt = 12,88 Proz. Pt.

V. 0,2229 g lufttrocknes Salz hinterlieſsen 0,0283 g Pt = 12,69 Proz. Pt.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Pt =	10,64	11,96	12,11	12,88	12,69

Wenn auch durch wiederholtes Umkrystallisieren der Pt-Gehalt des Präparates nicht unwesentlich gesteigert wird, so entspricht er doch nicht dem berechneten. Das Platinsalz:

$$(C_{19}H_{16}NO_4(OC_2H_3)_3\,2HCl\,PtCl_4$$

würde 14,82 Proz. enthalten.

Corycavin.

$$C_{23}H_{23}NO_6.$$

Birsmannn[1]) scheint, nach den Krystallformen des salzsauren und salpetersauren Salzes seiner β-Base zu urteilen, bereits Corycavin dargestellt zu haben. Freund und Josephi[2]) haben dasselbe jedoch zuerst in gröſserer Menge und in analysierbarer

[1]) Inaug. Dissert. Dorpat 1892.
[2]) Annal. d. Chem. 277 p. 15.

Form erhalten, ihm auch den Namen Corycavin zuerteilt. Nach ihren Angaben schmilzt dasselbe bei 214°—215°. Ich fand jedoch den Schmelzpunkt, sowohl bei dem von Noelle stammenden Präparat, als auch bei der von mir selbst dargestellten, aus Alkohol umkrystallisierten Base wiederholt bei 216°—217°.

In Alkohol ist das Corycavin bedeutend schwerer löslich als das Corydalin und krystallisiert daraus in rhombischen, äufserst lichtempfindlichen Tafeln. Aus seinen Salzlösungen wird es durch kohlensaure und Aetzalkalien gefällt; in einem Ueberschusse derselben ist es unlöslich. Freund und Josephi[1]) sind auf Grund ihrer Elementaranalysen zu der Annahme gelangt, dafs dem Corycavin die Formel $C_{23} H_{23} NO_5$ zuzuerteilen sei. Sie geben diese Formel jedoch nur als eine vorläufige bekannt, weil sie aus Mangel an Substanz keine weiteren Analysen ausführen konnten. Sie nehmen jedoch bei allen von ihnen dargestellten Salzen ein Molekül Krystallwasser an, obwohl sie dasselbe beim Trocknen bei 100° und selbst bei 110° nicht nachweisen können. Sie glauben nur auf diese Weise die Zusammensetzung der Salze mit der Formel der freien Base in Einklang bringen zu können.

Nach den Resultaten meiner Elementaranalysen mufs ich annehmen, dafs dem Corycavin die Formel $C_{23} H_{23} NO_6$ zukommt. Mi dieser Formel wäre auch zugleich der Zusammenhang zwischen dei Analysen der Base selbst und der Salze hergestellt.

I. Bei der Elementaranalyse im beiderseits offenen Kupferoxyd rohr mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale lieferten 0,275 g Substan 0,679 g CO_2 und 0,1386 g H_2O.

II. 0,251 g Subst. ergaben, in gleicher Weise verbrannt, 0,622 g CO_2 und 0,1298 g H_2O.

III. 0,2161 g Subst. ergaben 0,5367 g CO_2 und 0,1109 g H_2O.

IV. 0,218 g Subst. in einem mit gemischtem Kupferoxyd und Bleichromat gefüllten Rohre verbrannt lieferten 0,5414 g CO_2 und 0,1128 g H_2O.

V. Bei der N-Bestimmung nach Will und Varrentrapp gebrauchten 0,3012 g Subst. 8,2 ccm $^1/_{10}$ N . HCl = 3,81 Proz. N.

Berechnet für:	Gefunden:				
$C_{23} H_{23} NO_6$	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 67,48	67,31	67,56	67,70	67,70	—
H = 5,62	5,6	5,69	5,69	5,73	—
N = 3,42	—	—	—	—	3,81

[1]) Annal. d. Chem. 277 p. 16.

Freund und Josephi haben

berechnet für $C_{23}H_{23}NO_5$	und gefunden: I.	II.
C = 70,23	70,79	70,46
H = 5,85	6,04	6,05.

Salzsaures Corycavin.

$C_{23}H_{23}NO_6 . HCl$.

Das salzsaure Salz erhält man durch Auflösen der Base in salzsäurehaltigem heifsen Wasser. Aus der Lösung krystallisiert es in farblosen, derben, zu Rosetten angeordneten Nadeln.

Das Salz erwies sich wasserfrei.

I. Bei der Elementaranalyse im Bleichromatrohr lieferten 0,2083 g Subst. 0,4722 g CO_2 und 0,1063 g H_2O.

II. 0,2051 g ergaben 0,0628 g Ag Cl = 7,55 Proz. Cl.

Berechnet für: $C_{23}H_{23}NO_6 . HCl$	Gefunden: I.	II.
C = 61.95	61,63	—
H = 5,38	5.65	—
Cl = 7,97	—	7.55

Nach Freund und Josephi soll dem salzsauren Corycavin die Formel $C_{23}H_{23}NO_5 . HCl + H_2O$ zukommen. Das Corycavinhydrochlorid verliert jedoch selbst bei 110° nichts an Gewicht.

Corycavinplatinchlorid.

$(C_{23}H_{23}NO_6 . HCl)_2 PtCl_4 + 3 H_2O$.

Fügt man zu einer stark salzsauren Lösung der Base Platinchlorid, so fällt ein hellgelber, amorpher Niederschlag aus. Derselbe kann in heifsem Wasser gelöst werden, und scheidet sich dann aus dieser Flüssigkeit das Platinsalz in der Kälte in kleinen, körnigen Krystallen ab.

0,277 g verloren bei 105° 0,0138 g H_2O.

0,2632 g getrocknetes Salz hinterliefsen 0,0424 g Pt.

Berechnet für $(C_{23}H_{23}NO_6 . HCl)_2 PtCl_4 + 3 H_2O$: H_2O = 4,22 Proz.

Gefunden H_2O = 4,98 Proz.

Berechnet für $(C_{23}H_{23}NO_6 . HCl)_2 PtCl_4$: Pt = 16,12 Proz.

Gefunden Pt = 16,10 Proz.

Obwohl Freund und Josephi bei 140° ebenfalls nur 4,38 Proz. Wasser gefunden haben, nehmen sie doch 5 Moleküle Krystallwasser an.

Verhalten des Corycavins gegen Jod.

Diesen Versuch stellte ich in ganz analoger Weise wie beim Corydalin und Bulbocapnin an. Ich löste 0,3419 g Corycavin in 50 ccm Alkohol und erwärmte die Lösung mit 1,8533 g getrockneten Jods drei Stunden lang in einer Druckflasche im Dampfbade. Nach der Einwirkung sah die Lösung braun aus, und am Boden hafteten braune Massen. Nach Zusatz von Natriumbicarbonat, Jodkalium und 150 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2 S_2 O_3$-Lösung wurde die Mischung mehrere Tage gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich auch gelb und die braunen Partikel verschwanden, aber am Boden des Gefäfses setzte sich ein grau-weifser Niederschlag ab. Die Mischung wurde zu 500 ccm aufgefüllt, und es wurden alsdann je 100 ccm davon zur Titration verwendet, und zwar brauchten sie 26,5 ccm $^1/_{10}$ N. J, 500 ccm also 132,5 ccm $^1/_{10}$ N. J. Demnach wäre beinahe kein Jod in Reaktion getreten, jedenfalls keine Menge, die irgend welcher Gleichung entspräche.

Ich konnte auch nachweisen, dafs unverändertes Corycavin in der Flüssigkeit vorhanden war, indem ich den grau-weifsen Niederschlag in salzsäurehaltigem Wasser löste und die Lösung mit Natriumcarbonat übersättigte, Das ausfallende Pulver krystallisierte ich aus Alkohol um: es schossen aus der Lösung Krystallindividuen an, welche die Form und den Schmelzpunkt 216°—217° des Corycavins hatten.

Es scheint also auch auf das Corycavin das Jod keine Einwirkung zu haben. Es würde daher nach meinen vorläufigen Untersuchungen in keiner näheren Beziehung zum Corydalin und Berberin stehen.

Corybulbin.

$C_{21} H_{25} NO_4$.

Die Angaben, welche Freund und Josephi[1]) über diese auch von ihnen dargestellte Base machen, sind noch sehr ungenau. Sie geben an, dafs sie aus einem Corydalin, bezogen aus der Schuchardt'schen Fabrik, durch Fällen mit Natronlauge zunächst das reine Corydalin entfernt, darauf in die alkalische

[1]) Ann. d. Chem. 277. p. 18.

Flüfsigkeit CO_2 bis zur Sättigung eingeleitet haben, wodurch eine weitere Fällung entstanden ist. Dieser Niederschlag erwies sich in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisierte daraus in filzigen, weifsen Säulen und zeigte den Schmelzpunkt 207°—208°.

Wie ich oben angegeben habe, gelang es mir, aus dem von Noelle stammenden, zwischen 120° und 180° schmelzenden Alkaloidgemisch auf die gleiche Weise eine kleine Menge einer Base zu isolieren, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ein feinkrystallinisches Pulver darstellte, jedoch bei 235° schmolz. Ferner habe ich das Extrakt der Corydalisknollen, nach dem Ausschütteln mit Aether, zunächst mit Salzsäure angesäuert, mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und daraus gleichfalls Corybulbin vom Schmelzpunkt 238°—239° erhalten.

In jüngster Zeit, als ich gerade diese neue Base dargestellt hatte, veröffentlichten Dobbie und Lauder[1]) ihre neuesten Arbeiten über die Corydalisalkaloide. Sie teilen mit, dafs sie aus käuflichem Corydalin - Schuchardt zunächst das Corydalin durch Natriumcarbonat gefällt, darauf in die Lauge CO_2 im Ueberschufs eingeleitet und den Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert haben. Eine zweite Darstellungsweise aus dem gleichen käuflichen Corydalin ist nach ihren Angaben die folgende: man entfernt aus dem käuflichen Corydalin das reine Corydalin durch Ausziehen mit wenig heifsem Alkohol und behandelt den verbleibenden Rückstand mit grofsen Mengen siedenden Alkohols. Aus diesen letzten Lösungen krystallisiert das Corybulbin als fein-krystallinisches Pulver, welches durch Krystallisierenlassen seines Chlorhydrates und Zerlegen desselben mit Ammoniak zu reinigen ist.

Die Angaben stimmen alle darin überein, dafs dieses neue Alkaloid durch saure kohlensaure Alkalien vollständig gefällt wird und in Alkohol sehr schwer löslich ist. Es wird aber ferner auch gefällt durch Aetzalkalien und durch kohlensaure Alkalien, welche Fällungsmittel jedoch im starken Ueberschufs angewendet lösend wirken. Leicht löslich ist es ferner in Chloroform, kann aber aus dieser Lösung in schönen weifsen Nadeln erhalten werden. Das

---

[1]) Chem. Ztg. 1894.

Corybulbin ist sehr lichtempfindlich und wird auch schon im Trockenschrank bei 100° gelb. Der Zersetzungspunkt liegt nach Freund und Josephi zwischen 207° und 208°, während Dobbie und Lauder angeben, dafs es bei 210° weich wird, aber bei 238° bis 240° noch nicht vollständig schmilzt. Nach meinen Beobachtungen schmilzt das aus Chloroform krystallisierte Alkaloid genau zwischen 238° und 239° vollständig. Als Formel haben die englischen Forscher aufgestellt $C_{21}H_{25}NO_4$, während Freund und Josephi nur ihre Analysendaten veröffentlichen, ohne daraus Schlüsse zu ziehen.

0,2061 g der im Exsiccator getrockneten Base ergaben bei der Elementaranalyse im Kupferoxydrohre 0,5345 g CO_2 und 0,1332 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{25}NO_4$	Gefunden von Freund und Josephi I.	II.	Ziegenbein
C = 70,98	71,07	70,14	70,72
H = 7,04	7,2	7,2	7,18

Sowohl die von Freund und Josephi, als auch die von mir gefundenen Werte sprechen für die Richtigkeit der von den englischen Forschern aufgestellten Formel: $C_{21}H_{25}NO_4$. Aus Mangel an Material habe ich nur das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz dargestellt, um den Rest mit Jod zu behandeln.

Salzsaures Corybulbin.

$C_{21}H_{25}NO_4 . HCl$.

Da das aus den Corydalisknollen dargestellte salzsaure Corybulbin, auch nach häufigem Umkrystallisieren, immer noch eine graue Farbe zeigte, erhitzte ich einen Teil in wässriger Lösung mit wenig frisch ausgeglühter Tierkohle. Aus dem schwach gelb gefärbten heifsen Filtrat krystallisierten gelbliche, prismatische Nadeln. Dieselben sind auch in heifsem Wasser schwer löslich, leichter bei Gegenwart von freier Salzsäure.

0,1479 g bei 100° getrocknet verloren nichts an Gewicht und ergaben 0,0541 g AgCl.

Berechnet für $C_{21}H_{25}NO_4 . HCl$
Cl = 9,06 Proz.
Gefunden Cl = 9,00 „

Corybulbinplatinchlorid.

$(C_{21}H_{25}NO_4 . HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$.

Beim Versetzen einer möglichst konzentrierten, stark salzsauren Lösung des salzsauren Corybulbins mit überschüssigem Platinchlorid

fiel ein gelbweifser, amorpher Niederschlag aus, der durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, mit wenig Wasser nachgewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge schieden sich nach langem Stehen einige rötlich gefärbte, in der Form dem salzsauren Salz gleichende Krystalle aus.

0,2396 g verloren bei 100—105° getrocknet 0,0117 g.
0,2279 g der getrockneten Substanz hinterliefsen 0,0388 g Pt.
Berechnet für $(C_{21}H_{25}NO_4 . HCl)_2PtCl_4$: Pt = 17,37 Proz.
Gefunden Pt = 17,02 Proz.
Berechnet für $(C_{21}H_{25}NO_4 . HCl)_2PtCl_4 + 3 H_2O$: H_2O = 464 Proz.
Gefunden H_2O = 4,88 Proz.

Nach der gefundenen Wassermenge ist anzunehmen, dafs dem Platinsalz drei Moleküle Krystallwasser zukommen.

Einwirkung von Jod auf Corybulbin.

Schon der Versuch in der Kälte zeigte, dafs Jod auf das Corybulbin reagiert, in ähnlicher Weise, wie es beim Corydalin beobachtet war.

Darauf löste ich 0,2026 getrockneten Corybulbins in circa 60 ccm 96 proz. Alkohol, fügte 1,2720 g trocknes Jod hinzu und erwärmte in einer Druckflasche drei Stunden lang im Wasserbad.

Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit braun gefärbt und am Boden der Flasche lagen braune, zusammengeflossene Massen, die gebildeten Perjodide. Ich fügte nun 90 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$ Lösung 2 g KJ und wenig Natriumbicarbonat zu und erwärmte die Mischung auf dem Dampfbade. Nach wenigen Tagen waren die Perjodide zerlegt, und es resultierte eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit, in der jedoch keine gelb gefärbten Krystalle suspendiert waren. Die ganze Flüssigkeit brachte ich in einen 500 ccm-Kolben und füllte zur Marke auf. Je 100 ccm der Flüssigkeit titrierte ich mit $^1/_{10}$ N. J-Lösung

Der Umschlag war schwer zu erkennen, zeigte sich nur durch eine grünliche Färbung an. Durch zweimalige Titration stellte ich fest, dafs je 100 ccm 2,8 ccm $^1/_{10}$ N. J-Lös. zur Rücktitration des $Na_2S_2O_3$ brauchten, 500 ccm also 14 ccm $^1/_{10}$ N. J-Lös. Somit waren 90—14 = 76 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$ zur Bindung des von vornherein im Ueberschufs zugesetzten Jods nötig gewesen, oder dieser Ueberschufs betrug 0,0127. 76 = 0,9652 J.

Waren ferner 1,2720 g J zugefügt,
und 0,9652 g hatten nicht eingewirkt,
so waren 0,3068 g J mit 0,2026 g Corybulbin in Reaktion getreten.

Der Vorgang dürfte demnach durch folgende Gleichung illustriert werden können:

$$C_{21}H_{25}NO_4 + 4J = C_{21}H_{21}NO_4 . HJ + 3HJ$$
$$355 : 508 = 0,2026 : x$$

Nach obiger Gleichung würden 0,2898 g J auf 0,2026 g Corybulbin haben einwirken müssen.

Ich versuchte nun, den gebildeten gelben Körper zu isolieren, indem ich zunächst die zur Titration verwendeten 200 ccm zur Trockne eindampfte, den Rückstand auf ein Filter brachte mit Wasser auswusch, und das Uebrigbleibende erst in verdünntem, dann in starkem Alkohol zu lösen versuchte. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisierte aber kein gelber Körper aus. Die übrig gebliebenen 300 ccm stellte ich an einen sehr kalten Ort bei Seite: nach einigem Stehen schieden sich schöne, citronengelb gefärbte, 3 bis 4 mm lange Nadeln aus, gröfser als die beim Corydalin gebildeten. Doch war die Menge zu gering, um sie analysieren zu können.

Ich erhitzte nun noch einmal eine kleine Menge (0,2—0,3 g) Corybulbin mit Jod im Ueberschufs und behandelte die Flüssigkeit in gleicher Weise. Die nach dem Erwärmen mit $Na_2S_2O_3$ resultierende gelbe Lösung dampfte ich zur Trockne ein, wusch den Rückstand mit Wasser aus und kochte einen Teil des gelben Pulvers in verdünnt-alkoholischer Lösung mit feuchtem Chlorsilber und Salzsäure. Nach dem Filtrieren und Verdunsten der Lösung zeigten sich kleine, gelbe Nadeln, auch gab die Lösung mit Platinchlorid einen gelben und mit Goldchlorid einen rotbraunen Niederschlag. Der Mangel an Material hinderte mich leider, die Einwirkung des Jods weiter zu studieren.

Schon ein Vergleich der Formeln des Corydalins $C_{22}H_{27}NO_4$ und der Corybulbins $C_{21}H_{25}NO_4$, nach welchem das Corydalin als Methylcorybulbin anzusprechen wäre, wozu noch mehr das Vorhandensein von 3 $(O . CH_3)$ - Gruppen [1]) im Corybulbin berechtigt, liefs ahnen, dafs das Jod auf beide Alkaloide ähnlich einwirkt. Der Versuch hat gezeigt, dafs auch aus dem Corybulbin unter Austritt von 4 H ein gelber, dem Berberin jedenfalls auch nahe verwandter Körper entsteht.

[1]) Chem. Ztg. 1894.

Verhalten der einzelnen Basen gegen diverse Reagentien.

	Corydalin	Reduziertes Dehydrocorydalin.	Bulbocapnin	Corycavin	Corybulbin
Konzentrierte Schwefelsäure.	zunächst keine Färbung, nach langer Zeit rot, dann violett	—	orange, nach 15 Minuten violett	schmutzig grün, dann braun, schliefslich violett	—
Konzentrierte Schwefelsäure bei 100°.	—	—	violett	dunkelgrün	—
Konzentrierte Salpetersäure.	gelb	gelb	rotbraun	rot	gelb
Erdmann's Reagenz.	gelb, bald grün, schliefslich violett	gelb, grün und violett	blau, dann blauviolett	schmutzig grün	gelb
Fröhde's Reagenz.	gelb, blafsgrün, dann hellblau	gelb und blau	dunkelblau	dunkelgrün	rot, braun, dann grün
Vanadin-Schwefelsäure.	gelb, dann grün und blau	gelb, grün, blau	hellblau, dunkler werdend	dunkelgrün	braun, dann grün

Ueber eine in Vergessenheit geratene Farbenreaktion der Gallussäure und des Tannins.

Von Erich Harnack,
Professor der Medizin in Halle.

(Eingegangen den 24. VII. 1896.)

Als ich das Verhalten einiger Metallverbindungen des Tannins prüfte, machte ich die mich überraschende Beobachtung, dafs der durch Vermischen der Tanninlösung mit Bleizucker entstandene gelbe Niederschlag sich nach dem Zusatz von überschüssigem Kali (in dem er sich langsam teilweise löst) sehr schön rosa färbt und dafs diese Färbung beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Luft immer dunkler rot wird, beim Versetzen mit Reduktionsmitteln (schwefliger Säure) dagegen die rote Farbe in schmutzig Blau verändert und dann zerstört wird, während Oxydationsmittel (H_2O_2) sie in braun verwandeln.

Ueber die Ursachen dieser auffallend schönen Reaktion vermochte ich aus neueren chemischen Werken keinen Aufschlufs zu erhalten, selbst nicht aus dem so reichhaltigen Beilstein, der mich in dieser Hinsicht fast völlig im Stiche liefs. Wohl aber belehrte mich die ältere Litteratur, dafs diese Reaktion vor etwa 50 Jahren beobachtet und, soweit es damals möglich war, auch aufgeklärt worden ist. Später scheint sie fast ganz in Vergessenheit geraten zu sein.

Die Reaktion kommt thatsächlich der Gallussäure zu und nur mittelbar dem Tannin. Dafs die erstere überhaupt geneigt ist schön gefärbte Derivate zu bilden, ist bekannt: unter dem Namen Galloflavin, Gallocyanin, Melangallussäure etc. sind solche bereits isoliert worden. Pflanzliche Gerbstoffe und Farbstoffe stehen zum Teil in nahem Zusammenhang.

Die fragliche Reaktion scheint zuerst von Buchner[1]) beobachtet worden zu sein: er giebt an, dafs die an der Luft gelb bis dunkelrot gefärbte Lösung des Tannins in Kalilauge beim Versetzen

[1]) Buchner, Ph., Annal. der Chem. 53, 357. — Repertor. d. Pharm. Bd. 100. 118. (1848).

mit Bleizucker einen ziegelroten Niederschlag giebt, der nach dem Waschen mit Essigsäure aus einer basischen Verbindung von Bleioxyd mit einer neuen, von ihm Tannoxylsäure genannten Säure besteht, während durch weitere Einwirkung des Kalis auf die Gallussäure ein neuer Körper entsteht, dem er wegen seiner braunschwarzen Farbe den Namen Tannomelansäure beilegt.

Dieser letztere Körper ist später als ein Oxychinon ($C_6H_4O_3$) erkannt worden, während von der Tannoxylsäure nur die alten Analysen von Buchner und später von Gerhardt[1]) zu existieren scheinen. Auch die Vorschriften über die Darstellung gehen nur auf die Angaben dieser Forscher zurück.

Darnach sättigt man kalte, mäfsig verdünnte Kalilauge mit Eichengerbsäure und setzt die Lösung in flachen Gefäfsen einige Tage der Luft aus, bis sie blutrot und undurchsichtig geworden ist, fällt mit Bleizucker, zieht aus dem roten Niederschlag mit Essigsäure die übrigen Bleisalze, namentlich kohlensaures und gerbsaures Blei (letzteres durch wiederholtes Kochen mit verdünnter Essigsäure) aus und zerlegt das tannoxylsaure Blei vorsichtig mit Schwefelsäure und Alkohol. Die freie Säure bildet einen roten, nicht krystallisierenden Syrup oder eine braunrote trockene Masse, das Bleisalz ist ziegelrot, im feuchten Zustande fast carminrot, in kochender, konzentrierter Essigsäure löst es sich in sehr geringer Menge, woraus NH_3 rötliche Flocken fällt.

Dafs bei der Bildung des rot gefärbten Produktes aus gallussaurem Kali oder — Blei bei Gegenwart überschüssigen Kalis in der That Sauerstoff verbraucht wird, läfst sich leicht dadurch beweisen, dafs man eine frische Lösung von Gallussäure mit überschüssigem Kali über Quecksilber bringt und im Absorptionsrohre ein abgemessenes Quantum Luft hinzufügt. Man beobachtet sehr bald die Verminderung des Luftvolums bis zur völligen Absorption des darin enthaltenen Sauerstoffs, während sich die Lösung immer mehr braunrot färbt. Fällt man letztere nun mit Bleizucker, so entsteht ein prachtvollroter Niederschlag, der sich durch Oxydationsmittel (H_2O_2 etc.) zunächst braun, durch Reduktionsmittel (Zinnchlorür) gelb färbt.

---

[1]) In Gmelin's organ. Chemie 4. Aufl. 1859. III. 346 f. findet sich das aus der älteren Litteratur über „Tannoxylsäure" bekannte in allem Wesentlichen zusammengestellt.

Die Reaktion läfst sich zwar auch mit dem Tannin anstellen, aber weit schöner mit der Gallussäure[1]; mit ersterem besonders, wenn es nicht gar zu rein und frisch ist. Das gerbsaure Blei unterscheidet sich von dem gallussauren Blei dadurch, dafs letzteres in Kali leicht löslich ist, ersteres nicht, das tannoxylsaure Blei löst sich in Kali ebenfalls. Dagegen ist letzteres in Essigsäure unlöslich, während sich gerbsaures und gallussaures Blei in dieser lösen. Fällt man eine wässrige Tanninlösung mit Bleizucker und versetzt mit Kali, so sieht man das Gemisch allmählich von der Oberfläche her rot werden, und es bildet sich bald eine rot gefärbte Lösung; verfährt man in gleicher Weise mit Gallussäure, so erhält man einen prächtig karminroten Niederschlag, der mit dem überschüssigen Kali eine himbeerrote Lösung bildet. Die Färbekraft der Tannoxylsäure ist sehr bedeutend: anfangs entstehen nur sehr geringe Mengen, aber nach 1—2 Tagen hat sich soviel umgewandelt, dafs beim Uebersättigen mit Essigsäure (wobei freilich eine reichliche Entbindung von CO_2 eine bereits weiter gegangene Spaltung anzeigt) eine nicht unbeträchtliche Menge des dunkelroten, in Essigsäure unlöslichen Bleisalzes zurückbleibt.

Bei der spektralanalytischen Untersuchung einer verdünnten Lösung des tannoxylsauren Bleis ergab sich, dafs die schön rote Lösung keine typischen Absorptionsstreifen zeigt, wohl aber den violettblauen Teil des Spektrums verschwinden macht. Bei ganz schwacher Rotfärbung verschwinden nur Violett und Indigo, bei stärkerer auch Hellblau und ein Teil des Grün, so dafs der Verlust des Spektrums etwa bis zu $^2/_3$ seiner Länge betragen kann.

Es läfst sich leicht erreichen, dafs eine solche Lösung sich in ähnlicher Weise empfindlich dem Sauerstoff gegenüber erweist, wie etwa eine Lösung des Hämoglobins. Bringt man in ein Fläschchen mit planparallelen Wänden etwas Gallussäure und Wasser und versetzt mit Kali, so entsteht eine gelbe Lösung, die beim Umschütteln rötlich wird. Giebt man nun 1—2 Tropfen Bleizuckerlösung hinzu,

[1] Da es sich im Grunde um ein Derivat der Gallussäure und nicht des Tannins handelt, so wäre der Name „Tannoxylsäure" wohl besser durch „Erythrogallussäure" zu ersetzen.

so entsteht ein roter Niederschlag, der sich im überschüssigen Kali auflöst. Das Ganze sieht nun wie verdünntes Blut aus, das Spektrum ist auf Rot, Orange, Gelb und Hellgrün reduziert. Ueberläfst man die Probe sich selbst, so verschwindet die rote Farbe bis auf eine leichte Rötung der Oberfläche; die Lösung ist gelb und absorbiert vom Spektrum nur Violett und Indigo. In diesem Zustand ist sie aber ungemein empfindlich gegen Sauerstoff: das kleinste Schütteln erzeugt Rötung von der Oberfläche her und bei stärkerem Umschütteln oder Durchleiten von Sauerstoff tritt wieder die schöne Rotfärbung auf, und im Spektrum fehlt nun auch alles Hellblau und Blaugrün. Das tannoxylsaure Blei ist also leicht zu desoxydieren, aber in diesem Zustand sehr begierig, wieder O_2 aufzunehmen. Die schöne rote Lösung, mit Essigsäure versetzt, wird hellgelb,[1] sofort wieder mit Kali übersättigt, braun, und erst bei energischem Schütteln mit Luft färbt sich diese Lösung wieder rot.

Der Farbstoff ist aber auch leicht durch Alkalien an der Luft zersetzbar, wobei sich CO_2 abspaltet und die Farbe in braun übergeht; somit ist die gebildete rote Verbindung nach zwei Seiten hin angreifbar; auf der einen Seite ist sie reduzierbar, auf der anderen spaltbar, resp. oxydabel. Diese Unbeständigkeit des sonst so schön gefärbten Körpers mag wohl eine Erklärung dafür liefern, weshalb sich die Chemiker mit demselben so wenig abgegeben haben; bei dem Versuche, eine gröfsere Menge aus Gallussäure oder Tannin darzustellen, überzeugte ich mich auch, dafs die Reindarstellung im Grofsen nicht leicht ist: entweder man erhält zu wenig, es hat sich noch nicht genügend gebildet oder man erhält eine reichliche Menge, aber ein Theil ist bereits unter Abspaltung von CO_2 weiter zersetzt und die schön himbeerrote Farbe geht in ein Braunrot über.

Aus diesem Grunde läfst sich die Zusammensetzung der Tannoxylsäure noch nicht sicher angeben: Buchner[2]) berechnete die Formel $C_{15}H_5O_{11}$ (alte Formel), was natürlich unrichtig ist, aber immerhin darauf hinweist, dafs die Gallussäure einen Verlust

---

[1]) Erst wenn gröfsere Mengen von tannoxylsaurem Blei sich gebildet haben, bleibt ein roter, in Essigsäure unlöslicher (cf. oben) Niederschlag.

[2]) Buchner a. a. O.

an H erlitten hat. Aus den Analysen von Gerhardt[1]) ging später die Formel $C_{14}H_6O_{12}$ (alte Formel), also $C_7H_6O_6$ hervor, was manches für sich zu haben scheint, da bei der Umwandlung der Gallussäure ($C_7H_6O_5$) in das rot gefärbte Produkt O verbraucht wird. Indefs braucht die Oxydation keine direkte zu sein, und der O kann zur Oxydation des abgegebenen H_2 verwendet werden.

Am meisten Wahrscheinlichkeit hat jedenfalls die Annahme für sich, dafs es sich bei der Oxydation der Gallussäure in Alkali zunächst um eine Chinonbildung handelt und dafs das rot gefärbte Produkt zur Gruppe der Chinhydrone gehört. Die letzteren sind ja durch intensive Färbung ausgezeichnet, z. B. auch das Pyrogallochinon[2]) (oder Purpurogallin), welches man durch Oxydation des Pyrogallols erhält.

Aus der Gallussäure ($C_7H_6O_5$)

```
            CH
          //  \
      HC//     \C—CO·OH
        |       ||
  HO—C\\       /C—OH
         \\   /
          C—OH
```

würde zunächst unter Wegfall der einen doppelten Bindung der Körper: $C_7H_4O_5$ entstehen, wobei der Sauerstoff der Luft zur Oxydierung der 2 Atome H verbraucht würde:

```
            CH
          //  \
      HC//     \C—CO·OH
        |       ||
  O = C\\      /C—OH
         \\   /
          C = O
```

[1]) Gerhardt: traité de chim. organ. III. 875 (nach Gmelin, org. Chem. 4. Aufl. III. 347). Beilstein (organ. Chem. 3. Aufl. 1896. II. 1925) führt die „Tannoxylsäure" leider nicht als Stichwort im Register auf; bei der Gallussäure ist sie gar nicht erwähnt, vielmehr heifst es von dieser, sie absorbiere bei Gegenwart von Alkali aus der Luft Sauerstoff unter Bildung von Galloflavin (S. 1926, nicht 1921, wie es im B. heifst). Mit dem Galloflavin kann aber die Tannoxylsäure nicht identisch sein. Letztere wird im Beilstein beim Tannin genannt und ihr ohne weitere Angaben von Litteratur etc. die Formel $C_7H_6O_5$ zugeschrieben. Diese kann aber schwerlich richtig sein, da sie sonst der Gallussäure isomer wäre, was sich unmöglich annehmen läfst.

[2]) Beilstein, 2. Aufl. 1890. III. 163.

Ob dieser nun selbst der Farbstoff ist oder sich nach Art der Chinhydrone mit seinen Reduktionsprodukten polymerisiert, mufs vorläufig dahingestellt bleiben. Bei weiterer Einwirkung der Alkalien tritt dann, was sich leicht beobachten läfst, die CO_2-abspaltung ein und der Körper geht in das bekannte Oxychinon, die Tannomelansäure ($C_6H_4O_3$) über:

```
           CH
          //  \
       HC      CH
        |      ||
  O = C        C—OH
          \\  /
          C = O
```

die ihrerseits durch Reduktionsmittel in Pyrogallol ($C_6H_6O_3$) verwandelt wird,

```
           CH
          //  \
       HC      CH
        |      ||
   HO—C        C—OH
          \\  /
          C—OH
```

welches bekanntlich auch direkt aus der Gallussäure durch Abspalten von CO_2 und daher auch aus dem Tannin gewonnen werden kann.

Dafs die Oxydationsprodukte des Tannins sehr giftig sein können, darauf habe ich[1]) noch vor kurzem durch Mitteilung eines Falles von heftiger Vergiftung nach gleichzeitiger externer Anwendung von Tannin und Kaliumpermanganat hingewiesen.

Vielleicht trägt die von mir in Obigem gegebene Anregung dazu bei, dafs sich das Interesse der Chemiker dem schönen Farbstoff, der sich so leicht aus der Gallussäure gewinnen läfst, wieder zuwendet.

Halle, im Juli 1896.

---

[1]) Vergl. Harnack, Deutsche med. Wochenschrift 1895. No. 10.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Zur Kenntnis des Atropins bezüglich seines Drehungsvermögens als freie Base und in Form seiner Salze.

Von Dr. J. Gadamer.

(Eingegangen den 1. VII. 1896.)

Ueber das Drehungsvermögen des Atropins finden sich in der Litteratur die verschiedenartigsten Angaben. Während zunächst das Atropin in alkoholischer Lösung von Will[1]) als optisch inaktiv bezeichnet wurde, beobachtete derselbe Forscher später, im Verein mit Bredig[2]), das Drehungsvermögen im Mittel zu $[\alpha]_D = -1{,}89^0$. Hesse[3]) giebt dasselbe dagegen zu $[\alpha]_D = -0{,}4^0$ an. Ladenburg[4]) sprach das Atropin als optisch inaktiv an, obschon ihm ein vollständig optisch inaktives Atropin nie vorgelegen hat. Seitdem es jedoch Ladenburg[5]) gelungen ist, aus r- und l-Tropasäure und Tropin r- und l-Atropin darzustellen, kann es eigentlich keinem Zweifel unterliegen, dafs reines Atropin optisch inaktiv sein mufs und dafs die optische Aktivität des naturellen Atropins nur durch eine Beimengung von Hyoscyamin verursacht wird, welche in der bisher üblichen Weise nur schwierig völlig zu entfernen ist. Für die Beurteilung der Reinheit der käuflichen Atropine und Atropinsalze schien es von Interesse zu sein, zu versuchen, ob es nicht gelingen sollte, absolut inaktives Atropin aus Hyoscyamin darzustellen. Eine weitere Veranlassung zur Ausführung der nachstehenden Untersuchungen war die Angabe Hesse's, dafs dem freien Atropin das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -0{,}4^0$ [6]), dem schwefelsauren Salz hingegen, wasserfrei gedacht, $[\alpha]_D = -8{,}8^0$ [7]) zukommen solle. Wenn man nicht annehmen will, dafs Hesse Präparate verschiedener

1) Ber. 21, 1724.
2) Ebendaselbst 21, 2792.
3) Annal. 271, 101.
4) Annal. 206, 282. Ber. 21, 3065.
5) Ber. 22, 2590.
6) Ann. 271, 101.
7) Ebds. 271, 102.

Provenienz untersucht hat, so mufs dies abweichende Drehungsvermögen in hohem Grade auffallend erscheinen und die Vermutung nahe legen, dafs durch Neutralisation mit einer Säure eine teilweise Rückbildung des Atropins zu Hyoscyamin oder einer anderen optisch aktiven Base stattfindet. Noch bestärkt konnte man in dieser Annahme dadurch werden, dafs Hesse[8]) für die Oxalate des Atropins und Hyoscyamins denselben Schmelzpunkt — 176° — angiebt, während doch sonst bei diesen beiden Basen bezüglich der Schmelzpunkte ihrer Salze ganz erhebliche Differenzen obwalten.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, richtete ich mein Augenmerk zunächst auf die Untersuchung von Handelsatropin, sodann auf die Darstellung optisch inaktiven Atropins.

Als Ausgangsmaterial diente mir eine Quantität Rohalkaloid, welches von früheren Untersuchungen her vorrätig war und im wesentlichen aus einem Gemisch von Hyoscyamin und Atropin bestand, wie das Aeufsere und der Schmelzpunkt des daraus dargestellten Goldsalzes lehrten. Ferner war mir durch die Güte des Herrn Geheimrat E. Schmidt eine gröfsere Menge *Atropin. purissimum Merck* Schmelzpunkt 114—115° C. und *Atropin. sulfuric. Ph. G. III. Merck* zur Verfügung gestellt worden.

Das *Atropin. puriss.* war von schneeweifser Farbe und bestand aus lockeren, ziemlich derben, glänzenden Nadeln, so dafs direkt kaum zu vermuten war, dafs dasselbe mit Hyoscyamin verunreinigt sei, um so weniger, als der Schmelzpunkt 114—115° mit dem für reines Atropin angegebenen ziemlich gut übereinstimmte. Eine Bestimmung des Drehungsvermögens bestätigte jedoch diese Vermutung nicht, denn es wurde zu $[\alpha]_D = -8^0 21'$ ermittelt:

$$p = 3{,}4824,\ d = 0{,}80724,$$

Lösungsmittel Alkohol von 99,5 Proz.

Das mir vorliegende Atropinsulfat bestand aus weifsen, matten, undeutlichen Krystallmassen, welche bei 100° 2,90 Proz. Wasser abgaben, also ein Molekül Krystallwasser enthielten.

0,6888 g verloren 0,0200 g H_2O.

Die alkoholische Lösung zeigte ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -7^0$: $d = 0{,}80448$, $p = 2{,}1508$; in wässriger Lösung wurde dasselbe etwas schwächer gefunden.

8) Ebds. 271, 103 u. 105.

Auf wasserfreies Salz berechnet, ergiebt sich aus obiger Zahl ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = - 7^0 11'$. Es ist wohl mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daſs jenes Atropinsulfat Merck aus dem mir vorliegenden *Atropin. puriss.* durch Neutralisieren mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung dargestellt worden ist, und nicht umgekehrt die freie Base aus dem Sulfat. In Uebereinstimmung mit dieser Annahme stehen wenigstens die ermittelten Werte für das Drehungsvermögen; denn rechnet man das der freien Base auf Sulfat um, so ergiebt sich als solches $[\alpha]_D - 6^0 57'$, während $- 7^0$ gefunden wurde.

Schon diese Thatsache lieſs erwarten, daſs meine durch die Angaben Hesse's hervorgerufenen Vermutungen unbegründet waren.

Zur Ueberführung des hyoscyamin-haltigen *Atropin. puriss. Merck* in reines Atropin wurde dasselbe in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Na OH-Lösung mehrere Monate lang stehen gelassen. Leider ist es nicht möglich, eine genaue Verhältnisangabe zu machen, nur soviel kann ich mit Bestimmtheit angeben, daſs die Na OH-Menge eine gröſsere war, als dieselbe von Will und Bredig[1]) zur Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin benutzt wurde. Daſs bei dem langen Stehen mit verhältnismäſsig konzentrierter Natronlauge auch eine tiefergreifende Zersetzung stattfinden würde, war bei dem nicht sehr beständigen Charakter der beiden Basen vorauszusehen, ebenso jedoch auch, daſs es gelingen muſste, durch geeignetes Reinigungsverfahren das gebildete Atropin von den Verunreinigungen zu befreien. In Kürze sei das eingeschlagene Verfahren angegeben:

Die ätznatronhaltige, allmählich gelb gewordene Lösung wurde zur Entfernung des Alkalis mit CO_2 behandelt, vom ausgeschiedenen $Na_2 CO_3$ durch Filtration getrennt, mit $H_2 SO_4$ vorsichtig neutralisiert, durch Tierkohle entfärbt und dann durch wiederholtes Ueberführen in freie Base und wieder in Sulfat gereinigt.

Die freie Base, aus Alkohol krystallisiert, unterschied sich in ihrem Aeusseren wenig von dem käuflichen Atropin. Der Schmelzpunkt lag bei 115,5—116^0, also auch kaum höher, als bisher angegeben. Hingegen unterschied sie sich wesentlich durch ihre völlige

[1]) Ber. 21, 2785 ff.

optische Inaktivität, wenigstens konnte in 2—5%iger alkoholischer Lösung im Laurent'schen Halbschattenapparate eine Ablenkung des polarisierten Lichtstrahles nicht bemerkt werden. Doch möchte ich dem nicht allzu beweisende Kraft beimessen, da ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -0,4°$ wie es Hesse angiebt, wenn $p = 3,22$, $d = 0,807$, $l = 2,2$ angenommen wird, im Laurent'schen Halbschattenapparat nur eine Drehung von — 1,37′ hervorruft, eine Drehung, die jedenfalls so gering ist, daſs es auch dem Geübten nicht möglich sein dürfte, ein wirklich einwandfreies Resultat zu erzielen. Will und Bredig[1]) geben wenigstens zu, daſs sie bei den Ablesungen Differenzen bis zu 5′ zu verzeichnen hatten. Eine Ablenkung von nur wenig mehr als 1′ dürfte daher kaum mit genügender Schärfe wahrnehmbar sein. Daſs jedoch das erhaltene Atropin optisch inaktiv war, ging weiter aus der völligen optischen Inaktivität der daraus dargestellten Salze hervor.

Das Atropinsulfat, dargestellt durch vorsichtige Neutralisation der absolutalkoholischen Lösung mit Schwefelsäure, schied sich erst beim völligen Verdunsten der Lösung aus und erwies sich als ziemlich hygroskopisch. Zur Reinigung wurde es in absolutem Alkohol gelöst und in einem cylindrischen Gefäſs mit Aether überschichtet. Hierdurch wurde es in weiſsen, feinen, langen Nadeln abgeschieden. Nach dem Absaugen und Trocknen zwischen Filtrierpapier erwies es sich als eine matte, beim Zerreiben etwas zusammenballende Krystallmasse, die aber nicht mehr hygroskopisch genannt werden konnte. Es schien mir erforderlich, den Wassergehalt in diesem Salz zu bestimmen, da der von Hesse ermittelte von 1 Molekül eventuell durch beigemengtes Hyoscyaminsulfat bedingt sein konnte, welches nach den Angaben von Will und Hesse mit 2 Mol. Wasser krystallisiert. Es verlor jedoch auch das reine Atropinsulfat bei 100° ein Mol. Wasser.

1. 0,6434 g verloren 0,0187 g = 2,91 Proz. H_2O
2. 1,0130 g „ 0,0242 g = 2,39 „ H_2O

Berechnet sind 2,59 Proz. für ein Mol. Das zur zweiten Analyse verwendete Salz dürfte daher bereits etwas verwittert gewesen sein. Ueberhaupt giebt das Sulfat an trockner Luft bereits von seinem Krystallwasser ab, so daſs z. B. eine andere Menge,

[1]) Ber. 21, 2782.

welche in einem trocknen Zimmer ca. 8 Tage aufbewahrt worden war, nur noch einen Gehalt von 1,81 Proz. H_2O aufwies, der bereits über Schwefelsäure völlig entzogen werden konnte.

0,6126 g verloren 0,0111 g H_2O = 1,81 Proz.
0,6780 g verloren 0,0180 g H_2O und gaben 0,2255 g $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4 + H_2O$.
H_2O = 2,66	2,59
H_2SO_4 = 13,99	14,12

Das spezifische Drehungsvermögen war in 2,008 und 3,9552 prozentiger alkoholischer Lösung im 220 m/m Rohr = O.

Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes wurde bei 180 bis 181° ermittelt, während das wasserhaltige je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 151—154°, bezüglich bei 161° schmolz.

Das aus reinem Hyoscyamin dargestellte Sulfat zeigte für wasserfreies Salz ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -26^0 48'$ bis $27^0 18'$, wenn p = 2,91, d = 1,0104 ist (Hesse: $[\alpha]_D = -28,6^0$). Das Hyoscyaminsulfat soll nach Will und Hesse mit 2 Mol. Wasser krystallisieren. Mir ist es nur dann gelungen, ein derartig zusammengesetztes Salz zu erhalten, wenn ich die aus den konzentrierten, verdünnt-alkoholischen Lösungen sich ausscheidenden Krystalle zwischen Filtrierpapier abprefste und sofort analysierte. Die aus Alkohol-Aether, Alkohol und Wasser sich ausscheidenden Krystalle erwiesen sich sonst, selbst wenn sie nur wenige Stunden an der Luft gelegen hatten, als wasserfrei. Es scheint demnach das Hyoscyaminsulfat mit aufserordentlicher Leichtigkeit sein Krystallwasser abzugeben.

Hesse hat zur quantitativen Trennung von Atropin und Hyoscyamin ein Verfahren angegeben, wonach das freie Basengemisch in Aceton gelöst und dann die Lösung tropfenweise mit ätherischer Oxalsäurelösung versetzt wird. Es soll sich alsdann das Atropinoxalat zuerst ausscheiden und erst nachher das Hyoscyaminoxalat. Bei wiederholter Anwendung dieses Verfahrens ist es mir jedoch nicht gelungen, ein vollständig inaktives Atropinoxalat zu erhalten stets war eine geringe Menge des Hyoscyaminsalzes beigemengt So viel ist jedoch sicher, dafs durch dieses Verfahren eine bedeutende Anreicherung an reinem Atropin erzielt werden kann. Durch häufig wiederholte fraktionierte Fällung der aus diesen Fällungen stets von neuem wieder abgeschiedenen Basen in der nämlichen Weise,

dürfte es daher allmählich wohl gelingen, ebenfalls zu wirklich inaktivem, also reinem Atropin zu gelangen. Da mir jedoch optisch inaktives Atropin in hinreichender Menge zur Verfügung stand, stellte ich aus diesem direkt das Oxalat in obiger Weise dar. Dasselbe schied sich in undurchsichtigen Krystallwarzen ab, war in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Aus ersterem Lösungsmittel krystallisierte es in ca. 7—8 mm im Durchmesser haltenden Rosetten. Am reinsten erhielt ich es durch Lösen in Alkohol und Aceton in der Siedehitze, woraus es sich in der Kälte fast quantitativ abschied. Der Schmelzpunkt lag bei 188—188,5°, während Hesse 176° angiebt. Das Salz ist wasserfrei.

0,3354 g verloren bei 100° nichts und gaben 0,2069 g H_2O u. 0,7928 g CO_2

Gef.	Ber. für $(C_{17}H_{23}NO_3)_2C_2H_2O_4$
H = 6,86 Proz.	7,19 Proz.
C = 64,47 „	64,67 „

In 10,38 prozentiger, wässriger Lösung erwies es sich als unwirksam gegen den polarisierten Lichtstrahl, ebenso in einer Lösung von halb so starker Konzentration.

Das zum Vergleich dargestellte Hyoscyaminoxalat (aus reinem Hyoscyamin) schied sich nach obiger Methode in durchsichtigen, zu Rosetten vereinigten Prismen aus. Es ist ebenfalls wasserfrei. Der Schmelzpunkt liegt bei 173°. Das Drehungsvermögen ist

$$[\alpha]_D = -24^0 4', p = 1,568, d = 1,00347.$$

Hesse fand auch hier als Schmelzpunkt 176°. Vergleicht man diese Zahlen mit den von mir ermittelten, so drängt sich die Vermutung auf, dafs Hesse weder reines Atropin noch reines Hyoscyaminoxalat in den Händen gehabt hat, dafs vielmehr seine Oxalate ein Gemisch aus beiden Salzen waren; man müfste grade annehmen wollen, dafs sich bei der Aufzeichnung der Daten ein graphischer Fehler eingeschlichen hat.

Das Goldsalz des inaktiven Atropins schied sich bei der Darstellung zunächst als milchige Trübung aus, ging aber nach etwa 12 stündigem Stehen in feine, zu lockeren Rosetten vereinigte Nadeln über, die getrocknet einen matten, aber deutlich wahrnehmbaren Glanz zeigten. Diese Eigenschaft steht im Widerspruch zu den bisher für Atropingoldchlorid bekannten. Auch ist es anscheinend etwas leichter löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Hingegen zeigt es die charakteristische Eigenschaft des Atropingold-

chlorids, beim Erwärmen mit Wasser auf dem Dampfbade zu einer klaren Flüssigkeit zusammenzuschmelzen, bevor es sich völlig löst, sowie den Schmelzpunkt 136—138°. Beim Erkalten der heifsen Lösung schied es sich nicht erst in öligen Tropfen ab, sondern, nach vorangegangener Trübung, direkt wieder in den oben geschilderten, mattglänzenden, äufserst feinen Nadeln. Der durch Umkrystallisieren konstant bleibende Schmelzpunkt, sowie der Goldgehalt giebt eine Bürgschaft für die Reinheit des Salzes.

0,1521 g gaben 0,0475 g Au.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot H \cdot AuCl_4$
Au 31,23 Proz.	31,23. Proz.

Aus vorstehenden Ausführungen geht mit Sicherheit hervor, dafs dem Atropin weder als freie Base, noch in Form seiner Salze optische Aktivität eigen ist. Damit fallen auch die von Hesse aufgestellten Formeln zur Berechnung der Gemische von freiem Hyoscyamin und Atropin, resp. deren Sulfaten auf den Gehalt an beiden Verbindungen als unrichtig zusammen. Sie vereinfachen sich zu: $x = \frac{a}{b}$; $y = 1 - \frac{a}{b}$ wenn x und y den gesuchten Gehalt an Hyoscyamin resp. Atropin, a das ermittelte spezifische Drehungsvermögen des Gemisches, b das spezifische Drehungsvermögen des Hyoscyamins ist. Dieselben Formeln gelten natürlich auch für die Sulfate.

Im Anschlufs an diese Arbeit möge es mir gestattet sein, kurz über eine Untersuchung zu berichten, die zwar wegen Mangels an Material zu keinem Abschlufs gekommen ist, immerhin aber doch von gewissem Interesse für die Kenntnis der Solanaceenalkaloide sein dürfte. Veranlassung zu den Untersuchungen haben die Veröffentlichungen Merck's[1]) über das Pseudohyoscyamin gegeben, eine Base aus *Duboïsia myoporoides*, welche sich von den bisher bekannten, mydriatisch wirkenden Alkaloiden wesentlich unterscheidet. Der Wunsch, die Eigenschaften dieses Alkaloids kennen zu lernen und die Hoffnung, dasselbe auch in anderen Solanaceen aufzufinden, waren die leitenden Motive bei der Ausführung der nachstehenden Versuche.

---

[1]) Jahresberichte der Merck'schen Fabrik 1893.

Als Ausgangsmaterial hierzu dienten mir drei Basengemische von ca. je 10 g, die durch Herrn Bender aus Roh-Duboisin dargestellt und seiner Zeit Herrn Geheimrat Schmidt zur Verfügung gestellt wurden. Die Aufschriften der Gefäſse, in welchen sich die schwarzbraun gefärbten, dickflüssigen Alkaloidgemische befanden, waren folgende:

1. Aus Roh-Duboisin isoliert. Nach der Extraktion des Basengemisches mittelst Aether, in Chloroform übergehend.

2. Base aus Duboisin aus amorphem, jodwasserstoffsaurem Salze.

3. Aus Duboisin. Aus dem Chloroformextrakte des jodwasserstoffsauren Salzes hergestellte rohe Base, welche als Hydrojodid nicht krystallisiert.

Die Untersuchung der Rohbasen wurde in der Weise vorgenommen, daſs dieselben in Salzsäure gelöst und fraktioniert mit Goldchlorid gefällt wurden. Dabei erwies sich, daſs die Basengemische 1 und 2 auſser Harzen, die sich zuerst abschieden, aus Scopolamin, Hyoscyamin und Atropin bestanden, während aus 3 nach Abscheidung der Harze ein knopfförmig krystallisiertes Goldsalz erhalten werden konnte, welches in seinem Aeuſseren mit einem Goldsalz durchaus übereinstimmte, welches E. Schmidt[1]) aus käuflichem Hyoscin jedoch nur in so geringer Menge isolierte, daſs nur der Schmelzpunkt desselben bestimmt werden konnte: 180—185°, umkrystallisiert 186—187°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigten auch die erwähnten knopfförmigen Goldsalzkrystalle, welche aus Basengemisch 3 abgeschieden wurden. Durch wiederholtes, etwa achtmaliges Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 197—197,5°, aus Alkohol umkrystallisiert auf 198°. Die Form der Krystalle war eine höchst merkwürdige. Dieselben bestanden aus kugeligen, zu flechtenförmigen Rosetten vereinigten Gebilden. Auſser jenem Goldsalze wurden auch aus 3 die Goldsalze des Scopolamins, Hyoscyamins und Atropins isoliert.

Ueber die Zusammensetzung des Goldsalzes können leider keine endgültigen Angaben gemacht werden, da das zur Verfügung stehende Material zu gering war, um eine vollständige Analyse ausführen zu können. Es mögen daher nur die analytischen Daten angegeben und

---

[1]) Archiv der Pharmacie. 1894, 381 u. 82.

soll nur darauf hingewiesen werden, daſs die aus C und Au gezogenen Quotienten ein Verhältnis von 15 : 1 ergeben, daſs also demnach ein Alkaloid mit 15 Atomen Kohlenstoff vorliegen dürfte. Die Bestimmungen des Wasserstoffs sind bedauerlicher Weise so ungenau ausgefallen, daſs von dem Aufstellen einer Formel Abstand genommen werden muſs.

Analysen:

1) 0,2273 g gaben 0,0769 g Au
2) 0,2360 „ „ 0,2480 „ CO_2
3) 0,2449 „ „ 0,2588 „ CO_2 u. 0,0784 H_2O
4) 0,1013 „ „ 0,1078 „ CO_2 u. 0,0390 H_2O

	I.	II.	III.	IV.
Au =	31,19	—	—	—
C =	—	28,66	28,82	29,02
H =	—	—	3,56	4,27

Zum Vergleich mit diesem Alkaloid wurde auch eine kleine Probe Pseudo-Hyoscyamin Merck ins Goldsalz verwandelt. Dasselbe hatte die von Merck angegebenen äuſseren Eigenschaften. Der Schmelzpunkt lag bei 176°, jedoch begann das Salz schon bei 160° zu sintern. Aus den Mutterlaugen davon wurden matte, z. T. etwas gekrümmte, nadelförmige Krystalle gewonnen, die bei ca. 150° nicht scharf schmolzen, bei 174° unter Aufschäumen Zersetzung erlitten. Mit diesem Alkaloide hat das oben beschriebene jedenfalls keine Aehnlichkeit, ebensowenig mit den anderen mydriatisch wirkenden Basen. Es liegt also anscheinend ein neues Alkaloid vor. Vielleicht geben obige Angaben Veranlassung, bei der technischen Darstellung von Alkaloiden aus Duboisia myoporoïdes, auf dieses Alkaloid zu fahnden und so die Möglichkeit zu liefern, seine Zusammensetzung und Beziehung zu den anderen mydriatischen Basen zu ermitteln.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

20. Ueber den Zanzibar-Copal.

Von Stephan.

(Eingegangen den 18. VII. 1896.)

Als Untersuchungsmaterial wurde ein von der Firma Caesar & Loretz (Halle a./S.) bezogener Zanzibar-Copal benutzt. Sämtliche Versuche wurden mit staubfeingepulvertem Copal ausgeführt. Dieser Copal löste sich nur teilweise in Aceton, Benzol, Eisessig, Chloroform, Petroläther, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Amylalkohol, reichlich in Mischungen von Alkohol mit Aether, Benzol oder Chloroform, vollständig in konz. Schwefelsäure, heifser Salpetersäure und bei längerer Digestion in 96 prozentigem Alkohol. Das Rohharz war frei von Stickstoff und Schwefel, der Ascherückstand betrug 0,12 Proz. und bestand aus Calcium, Kalium und Eisen. Aus den Produkten der trockenen Destillation wurde Milchsäure sowie ein Kohlenwasserstoff $C_7 H_{12}$ isoliert. Der Siedepunkt des letzteren lag zwischen 150 und 151°.

Die Verbrennungen ergaben:

	I	II
C	87,24 Proz.	87,27 Proz.
H	11,88 „	11,78 „

Die Formel $C_7 H_{12}$ verlangt C 87,5 Proz., H 12,5 Proz.

Ferner wurde ein zwischen 199 und 201° übergehendes Oel erhalten.

Aus den Verbrennungen desselben wurde berechnet:

	I	II
C	84,53 Proz.	84,93 Proz.
H	11,15 „	11,52 „

Formel $C_{28} H_{46} O$ verlangt: C 84,42 Proz.
H 11,55 „

Das Reinharz wurde in der Weise dargestellt, dafs die alkoholische Lösung des Harzes in eine reichliche Menge Wasser ge-

gossen wurde. Das Reinharz fiel als flockiger, weifser Körper aus, während der Bitterstoff gelöst blieb. Das Reinharz löste sich in den Lösungsmitteln reichlicher auf als wie das Rohharz; es war löslich in Mischungen von Alkohol mit Aether, Chloroform oder Benzol, ferner in Amylalkohol, Anilin und Phenol. Sehr verdünnte Kalilaugen lösten nur sehr geringe Mengen Reinharz auf, konz. Laugen lösten gar nicht. Der Versuch, aus der ätherischen Lösung des Reinharzes mit Sulfitlauge Ketone oder Aldehyde auszuschütteln, war erfolglos. Beim Kochen des Harzes mit wässriger und alkoholischer Kalilauge sowie mit verdünnter Schwefelsäure trat keine Verseifung ein. —

Die Trennungsmethode des Reinharzes war folgende: Das Harz wurde in alkoholhaltigem Aether gelöst und diese Lösung so oft mit verdünnter Kalilauge (1 pro Mille) ausgeschüttelt, bis dieselbe nichts mehr aufnahm. Die Kalilauge enthielt dann zwei bisher noch nicht isolierte Säuren, die Trachylolsäure und die Iso-Trachylolsäure, im Aether, welcher durch einen ungelösten Körper getrübt war, befanden sich zwei Resene und das ätherische Oel.

Die beiden Säuren wurden aus der Kalilauge durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden, sodann in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit der genügenden Menge von in Alkohol gelöstem Bleiacetat versetzt. Die Trachylolsäure liefs sich an Blei binden und fiel als weifses Bleisalz aus, während die Iso-Trachylolsäure in Alkohol gelöst blieb. — Die T r a c h y l o l s ä u r e wurde erhalten, indem ihr Bleisalz, in Alkohol suspendiert, mit Schwefelsäure zersetzt wurde, sodann wurde die von Bleisulfat abfiltrierte, die Trachylolsäure enthaltende Lösung mit Wasser gefällt. Die Trachylolsäure stellte ein weifses Pulver dar, welches sich in kaltem absolutem Alkohol vollständig löste, während das Reinharz nur beim Erwärmen in Lösung ging und die Lösung sich beim Erkalten wieder trübte.

Im Uebrigen verhält sich die Trachylolsäure zu den Lösungsmitteln wie das Reinharz. Ihr Schmelzpunkt lag bei 165°. Die oft wiederholten und verschiedenartig ausgeführten Krystallisationsversuche mit der Trachylolsäure waren meist erfolglos, jedoch schieden sich aus einer Lösung in Eisessig und aus einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung in verdünntem Alkohol S p h ä r o k r y s t a l l e aus, deren Schmelzpunkt bei 168° lag.

Aus den Verbrennungen der amorphen Säure und der Sphärokrystalle ergab sich:

	I	II	III	IV	V
C	75,77 Proz.	75,68 Proz.	75,58 Proz.	75,73 Proz.	75,82 Proz.
H	10,26 „	10,21 „	10,12 „	10,18 „	10,20 „

VI	VII
75,93 Proz.	75,82 Proz.
10,27 „	10,20 „

Berechnet für die Formel $C_{56}H_{88}O_8$:

C 75,670 Proz.

H 9,009 Proz.

Zur Bestimmung der Carboxylgruppen wurden Salze der Trachylolsäure dargestellt. Um das Kaliumsalz zu bereiten, wurde die Trachylolsäure in warmem 96 proz. Alkohol gelöst und diese Lösung im Ueberschuſs mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat versetzt, darauf auf dem Dampfbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, welcher das Carbonat ungelöst zurücklieſs.

Die nach Fresenius gemachten Kalibestimmungen des bei 100° C getrockneten Salzes ergaben einen Gehalt von

I	II
7,79 Proz.	7,86 Proz. K.

Berechnet für die Formel $C_{56}H_{86}K_2O_8$: K = 8,09 Proz.

Die Titrationen der in $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge gelösten Trachylolsäure ergaben im Durchschnitt einen Gehalt von 7,80 Proz. K.

Berechnet für $C_{56}H_{86}K_2O_8$ = 8,09 Proz. K.

Das Kupfersalz der Trachylolsäure wurde durch Fällen einer Lösung des Kalisalzes in verdünntem Alkohol mit Kupferchlorid dargestellt.

Die Kupferbestimmungen (nach Fresenius) des bei 100° getrockneten Salzes gaben:

I	II	
6,75 Proz.	6,26 Proz.	Im Mittel 6,505 Proz. Cu

Die Formel $C_{56}H_{86}CuO_8$ verlangt 6,63 Proz. Cu.

Um festzustellen, ob die Trachylolsäure eine Oxysäure sei, wurde sie in Essigsäureanhydrid gelöst und im geschlossenen Rohr 24 Stunden erhitzt. Das erhaltene Acetylderivat lieferte bei der Elementaranalyse folgendes Ergebnis:

	I	II	III
C	75,20 Proz.	74,96 Proz.	74,90 Proz.
H	9,43 „	9,10 „	9,30 „

Berechnet für $C_{56}H_{87}O_8CH_3CO$
C 74,83 Proz.
H 9,56 „

Die analysierte Substanz stimmt auf eine Monoacetylverbindung, es ist also im Molekül ein Hydroxyl enthalten. Da es gelungen war, eine Acetylgruppe einzuführen, wurde auch der Versuch gemacht, die Säure zu benzoylieren. Zu dem Zwecke wurde die Trachylolsäure in verdünnter Kalilauge gelöst und Benzoylchlorid bis zur schwach sauren Reaktion zugefügt.

Das resultierende Benzoylderivat ergab bei den Verbrennungen folgende Prozentzahlen:

	I	II
C	76,50	76,30
H	9,65	9,46

Berechnet für $C_{56}H_{87}O_8C_6H_5CO$
C 76,21
H 9,27

Dadurch, daſs es gelungen war, sowohl eine Acetyl- als auch ein Benzoylderivat darzustellen, deren Analysen auf Monohydroxylverbindungen stimmen, daſs ferner die analysierten Salze eine Dicarbonsäure charakterisieren, ist erwiesen, daſs die Trachylolsäure eine Oxydicarbonsäure ist.

Demnach kommt ihr die Formel;

$C_{54}H_{85}O_8(OH)(COOH)_2$ zu.

Der Versuch die Methoxylgruppe nachzuweisen ergab ein negatives Resultat.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Trachylolsäure.

In konz. Schwefelsäure löste sich die Trachylolsäure unter Rotfärbung und Entwickelung von schwefliger Säure auf. Der durch Fällen mit viel Wasser hergestellte Körper zeigte sich schwefelhaltig, es hatte somit eine Sulfonierung stattgefunden.

Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Trachylolsäure.

Trachylolsäure wurde in konz. Salpetersäure bei mäfsiger Wärme gelöst. Die gelbe Lösung wurde in Wasser gegossen, wodurch ein gelber flockiger Niederschlag entstand, in welchem nach dem Auswaschen Stickstoff nachgewiesen werden konnte. Es hatte somit eine Nitrierung stattgefunden. Aus der abfiltrierten Lösung wurden Pikrinsäure und Oxalsäure isoliert und durch ihre charakteristischen Reaktionen sowie Schmelzpunktsbestimmungen nachgewiesen.

Kalischmelze der Trachylolsäure.

Schmelzendes Kali wirkte in der Weise auf diese Säure ein, dafs Oxalsäure und Salicylsäure entstanden, welche durch ihre Reaktionen identifiziert wurden.

Iso-Trachylolsäure.

Wie schon erwähnt wurde, gab die Iso-Trachylolsäure keine unlösliche Bleiverbindung, so dafs sie bei der Fällung mit Bleiacetat im Alkohol gelöst blieb und so von der Trachylolsäure getrennt werden konnte. Die alkoholische Lösung wurde durch Zusatz von Schwefelsäure von dem Blei befreit und dann in eine genügende Menge Wasser gegossen, wodurch die Iso-Trachylolsäure als weifser Körper abgeschieden wurde.

Die Elementaranalysen ergaben:

	I	II
C	75,78 Proz.	76,01 Proz.
H	9,78 „	10,02 „

Berechnet für die Formel $C_{56}H_{88}O_8$.

C 75,670 Proz.
H 9,909 „

Zur Bestimmung der Hydroxyl- und Carboxylgruppen der Iso-Trachylolsäure wurde das Kupfersalz und das Acetylderivat auf dieselbe Weise dargestellt, wie die betreffenden Verbindungen der Trachylolsäure.

Die Verbrennungen desAcetylderivates gaben folgendes Resultat:

	I	II
C	74,51 Proz.	74,81 Proz.
H	9,04 „	9,15 „

Berechnet für $C_{56}H_{87}O_8CH_3CO$: C 74,83 Proz.
H 9,56 „

Die Zahlen stimmen auf eine Monoacetylverbindung und enthält demnach die Iso-Trachylolsäure ebenfalls eine Hydroxylgruppe.

Die Kupferbestimmungen des Kupfersalzes gaben:

I	II	
7,06 Proz.	6,14 Proz.	Im Mittel 6,60 Proz. Cu

Berechnet für die Formel $C_{56}H_{86}CuO_8$
Cu = 6,63 Proz.

Die Titration der in $\frac{1}{10}$ Normal Kalilauge gelösten Iso-Trachylolsäure ergab einen Kaligehalt des gebildeten Kalisalzes von 7,8 Proz.

Berechnet für die Formel $C_{56}H_{86}K_2O_8$ — K = 8,09 Proz.

Die Bestimmungen des Kupfersalzes als auch die Titration würden auf das Vorhandensein von zwei Carboxylgruppen stimmen und die Formel würde lauten: $C_{54}H_{85}O_8(OH)(COOH)_2$.

Die Iso-Trachylolsäure unterscheidet sich in folgenden Punkten von der Trachylolsäure:

Trachylolsäure.	Iso-Trachylolsäure.
1. Nur wenig in Aceton, Aether u. Chloroform löslich.	1. Leicht u. vollständig in Aether Aceton und Chloroform löslich.
2. Wird in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat gefällt.	2. Wird in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat nicht gefällt.
3. Schmelzpunkt 165°.	3. Schmelzpunkt 105—107°.
4. Acetylderivat ist nur wenig in Schwefelkohlenstoff löslich.	4. Acetylderivat vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich.

Die Resene.

Zur Darstellung der bei dem Ausschütteln mit Kalilauge im Aether zurückgebliebenen Körper wurde folgendermaſsen verfahren. Da der Aether wegen eines nicht gelösten, feinverteilten Körpers trübe war, so wurde er durch Zusatz einer geringen Menge Alkohol geklärt und die entstandene Lösung in die zehnfache Menge Wasser gegossen, wodurch eine emulsionsartige Flüssigkeit entstand. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde einige Wochen mit Wasserdampf

destilliert, um das aetherische Oel zu gewinnen, die letzen Spuren desselben wurden durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Petrolaether entfernt. Sodann wurde mit 10 prozentiger Kalilauge gekocht, wobei sich die Lauge schwach gelb färbte, angesäuert schied die Flüssigkeit nur sehr wenig eines gelben Körpers aus, jedoch war die Menge eine so geringe, dafs man mit ihr keine chemische Untersuchung vornehmen konnte. Die zweite Kalikochung mit erneuter Lauge wurde schon nicht mehr gelb gefärbt und angesäuert trat keine Abscheidung ein. Die bei der Kalikochung entstandene Harzmasse wurde fein zerrieben und einige Male mit Wasser ausgekocht, um eventuell entstandene Kaliverbindungen zu lösen, jedoch wurde vom Wasser nichts aufgenommen. Das aus dieser Darstellungsweise resultierende Pulver wurde nun so oft mit Aether ausgezogen, bis sich in letzterem nichts mehr löste; es resultierte nur ein geringer Rückstand. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein gelber Körper. Seine alkoholische Lösung reagierte neutral. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 75—77 °. Ein Versuch den Körper im geschlossenen Rohr mittelst Essigsäureanhydrid zu acetylieren, ergab ein negatives Resultat. Da dieser Körper in Kali unlöslich war und nicht acetyliert werden konnte, also keine Carboxyl- und Hydroxylgruppen enthielt, so würde er unter die Reihe der indifferenten Harze, welche Tschirch als Resene bezeichnet, zu setzen sein. Er wurde deshalb α-Copal-Resen genannt.

Die alkoholische Lösung dieses Resens zeigte sich optisch aktiv und drehte die Polarisationsebene nach links. Die Bestimmung seines optischen Drehungsvermögens (nach den Tabellen von Landolt ausgeführt) ergab: $(\alpha)_D = 12{,}56^0$.

Die Elementaranalysen des α-Copal-Resens gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
C	78,84 Proz.	78,88 Proz.	79,24 Proz.
H	10,91 „	10,79 „	10,97 „

Berechnet für die Formel $C_{41} H_{68} O_4$

C 78.98

H 10 89.

Der in Aether unlösliche Körper stellte ein graugelbes Pulver dar, welches sich im Kapillarröhrchen bei einer Temperatur über

140 ° vor dem Schmelzen zersetzte. Die alkoholische Lösung dieses Körpers reagierte neutral. Ein Acetylierungsversuch verlief ebenso erfolglos wie beim α - Copal-Resen. Der Körper wurde aus den bei α - Copal-Resen angeführten Gründen β - Copal - Resen benannt.

Die Verbrennungen des β - Copal - Resens gaben folgende Prozentzahlen:

	I.	II.
C	74,41	74,96
H	9,58	9,79

Berechnet für die Formel $C_{25} H_{38} O_4$

C 74,62 Proz.

H 9,45 „

Der Bitterstoff.

Der bei der Darstellung des Reinharzes erhaltene Bitterstoff konnte durch Abdampfen der wässrigen Lösung nicht erhalten werden, da er sich dabei zersetzte, er wurde deshalb mit Aether ausgeschüttelt. Um aus dem Verdunstungsrückstand des Aethers den Bitterstoff zu isolieren, wurde nach der bei der Darstellung von Absinthiin[1]) angewandten Methode verfahren. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Bleiacetat versetzt. Von dem geringen Niederschlage wurde abfiltriert, das über schüssige Bleiacetat mit Schwefelsäure zersetzt und der im Filtrat befindliche Bitterstoff mit Aether ausgeschüttelt.

Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende schwachgelb gefärbte Bitterstoff war löslich in Wasser, Aether, Alkohol, kohlensauren und ätzenden Alkalien. Seine alkoholische Lösung reagierte sauer, Ferrichlorid erzeugte in ihr einen gelbroten Niederschlag, Bleiessig nur eine Trübung. Eisensulfat gab keine Gerbstoffreaktion. Um zu ermitteln, ob dieser Bitterstoff vielleicht zu der Klasse der Glykoside gehöre, wurde er eine Zeit lang mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es war jedoch keine Spaltung eingetreten, da Traubenzucker nicht nachzuweisen war. Versuche, den Bitterstoff aus wässriger oder alkoholischer Lösung zu krystallisieren, waren erfolglos.

---

[1]) Luck, Ann. d. Chemie u. Pharm. 54. S. 112, 78. S. 87.

Das ätherische Oel.

Das bei der Destillation der Resene mit Wasserdampf gewonnene ätherische Oel war schwach gelb gefärbt, dickflüssig und von harzartigem Geruch. Konz. Schwefelsäure gab mit ihm eine dunkelrote Reaktion. In der Kältemischung schieden sich keine Krystalle oder ein fester Körper aus dem Oel ab. Das ätherische Oel wurde einer fraktionierten Destillation im Kohlensäurestrome unterworfen. Unter 100° gingen nur einige Tropfen über, welche sehr angenehmen Geruch hatten. Die Hauptmenge destillierte zwischen 200 und 215°, jedoch schien nach der gelben Farbe und dem Geruch zu urteilen, schon eine Zersetzung eingetreten zu sein.

Der untersuchte Zanzibar-Copal enthielt auf Grund dieser Untersuchung:

Trachylolsäure	80	Proz.
Iso-Trachylolsäure	4	„
Resene (α- und β-Copal-Resen)	6	„
Verunreinigungen	0,42	„
Asche	0,12	„

Bitterstoff und ätherisches Oel, welche nicht quantitativ bestimmt wurden, sowie Verluste betrugen zusammen 9,46 Proz.

Eine ausführliche von einer Tafel begleitete Darstellung vorstehender Untersuchungsergebnisse, in der auch die Litteratur des Gegenstandes eingehend besprochen wird, erscheint gesondert im Druck.

Chemisch-pharmakologische Untersuchungen über das Erythrophleïn.

Von Erich Harnack,
Professor der Medizin in Halle.

(Eingegangen am 3. VIII. 1896.)

Unter den zahlreichen Pflanzenkörpern, welche auf den lebenden Organismus in einer Weise wirken, die der Pharmakolog kurzweg als „Digitalinwirkung" bezeichnet, ist bisher nur ein einziger bekannt geworden, der stickstoffhaltig ist und die Eigenschaften einer Base besitzt, nämlich das sogenannte Erythrophleïn. Es entstammt der Rinde eines prächtigen westafrikanischen Baumes (*Erythrophleum guineense)* aus der Reihe der Leguminosen (Mimosaceae), dessen Holz von Termiten nicht angegriffen werden soll. Die Rinde, Sassy-Rinde, auch Tali genannt (englisch: Casca oder Cassa bark, französisch: Ecorce de Mançone des Portugais oder Bourane de Floups) wird von den Eingeborenen als Pfeilgift, sowie zum Gottesurteil verwendet.

Das Alkaloid wurde aus der Rinde zuerst von Gallois und Hardy [1]) isoliert und die Uebereinstimmung seiner Wirkung mit der Digitalinwirkung von diesen Autoren, sowie von Brunton und Pye [2]), Sée und Bochefontaine [3]) und Drummond [4]) konstatiert. Später hat Lewin [5]) die Substanz als lokales Anästheticum für das Auge empfohlen, indeſs stellten die Beobachtungen zahlreicher Augenärzte sehr bald fest, daſs das Mittel bei örtlicher Anwendung eine Hornhautentzündung zu erzeugen vermag und schon deshalb für den bezeichneten Zweck nicht anwendbar ist. Ebenso reizt es heftig die Nasenschleimhaut, was schon Gallois und Hardy angaben.

Als ich vor etwa 15 Jahren eingehendere Untersuchungen [6]) mit einem von E. Merck hergestellten Präparate ausführte, konnte ich hauptsächlich Folgendes ermitteln:

---

[1]) Gallois und Hardy, Journ. de Pharm. et de Chim. 1876.
[2]) Brunton und Pye, Phil. Trans. of the Roy. Soc. 1876.
[3]) Sée und Bochefontaine, Compt. rend. 1880.
[4]) Drummond, Lancet. 1880.
[5]) Lewin, Berlin. klin. Wochenschrift. 1888.
[6]) Vgl. Harnack und Zabrocki, Archiv f. exper. Path. u. Pharm. Bd. XV. — Med. Centralbl. 1882.

1. Das Erythrophleïn, seine Salze und Doppelsalze, waren nur in Form klarer Syrupe zu gewinnen.
2. Die Substanz rief gleichzeitig die Digitalin- und die Pikrotoxinwirkung (klonische Krämpfe) bei Kalt- und Warmblütern hervor. Es war mir überraschend, dafs den früheren Beobachtern dieses augenfällige Moment entgangen war.
3. Die Base lieferte leicht beim Kochen ihrer salzsauren Lösung mit überschüssiger Säure eine stickstofffreie unwirksame Säure und einen etwa nach Art des Pyridins wirkenden basischen Körper. Keine der beiden Wirkungen der ursprünglichen Base kam somit den beiden Zersetzungsprodukten zu.

Als ich nun vor einigen Jahren von E. Merck wiederum „*Erythrophleïn. hydrochloricum*" erhielt, konnte ich sehr bald feststellen, dafs hier ein der früheren Base zwar ähnliches, aber doch auf sehr wichtigen Punkten sich in den Eigenschaften abweichend verhaltendes Präparat vorlag. Die wichtigen Unterschiede waren hauptsächlich die folgenden:

1. Das Salz bildet ein feines, hellgelbes amorphes Pulver, ebenso das Platinsalz.
2. Die Substanz erzeugt bei Kalt- und Warmblütern nur die Digitalin- und keine Pikrotoxinwirkung.
3. Die Spaltung durch Kochen mit Salzsäure vollzog sich viel schwieriger und langsamer.

Meine nachstehend mitgeteilten Untersuchungen beziehen sich nun ausschliefslich auf dieses neuere Merck'sche Erythrophleïn. Ob das ältere Präparat wieder zu beschaffen sein wird, fragt sich, da Merck selbst nicht anzugeben vermag, warum beide Präparate nicht identisch sind. Wahrscheinlich handelt es sich um verschiedene Sorten der Rinde, resp. Arten der Stammpflanze. Die vor 1880 verarbeitete Rinde war wohl mit der neuerdings importierten nicht identisch. Schon Gallois und Hardy (1876) gaben an, dafs eine verwandte Art, *Erythrophleum Coumenga*, eine Base enthielte, die dem Erythrophleïn aus *Erythrophleum guineense* in chemischer Hinsicht sehr nahe stände. Es würde daher erforderlich sein, verschiedene Handelssorten der Sassy-Rinde pharma-

kognostisch zu untersuchen und dann die daraus hergestellten Basen mit einander zu vergleichen. Bisher habe ich mir das für eine solche Untersuchung erforderliche Material noch nicht zu verschaffen vermocht.

Indeſs ist das neuere Merck'sche Erythrophleïn interessant genug, und eine genauere chemische Erforschung desselben verursacht groſse Schwierigkeiten. Das Material ist sehr kostspielig, und wenn Herr E. Merck mich auch dabei in dankenswerter Weise unterstützte, man müſste doch noch ganz andere Mengen verarbeiten, um zu einem in jeder Hinsicht befriedigenden Ergebnis zu gelangen. Die Arbeit, die mich sehr lange in Anspruch genommen, habe ich schlieſslich doch zu einem gewissen Abschluſs bringen können, aber es kostete groſse Mühe, von diesen durchweg amorphen Substanzen genügend gleichmäſsig zusammengesetzte Präparate zu gewinnen, um damit Analysen ausführen zu können. Immerhin dürfte das Erythrophleïn in chemischer wie in pharmakologischer Hinsicht zu den interessantesten Alkaloiden gehören.

1. Das freie Erythrophleïn und sein salzsaures Salz.

Das *Erythrophleïn. hydrochlor.* E. Merck bildet ein feines hellgelbes amorphes Pulver, welches hygroskopisch ist und beim Aufbewahren allmählich zu einer trocknen festen Masse zusammensintert. Es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, und die Lösung hat Neigung zum Schäumen. Aus der Salzlösung fällen Laugen die in Wasser fast völlig unlösliche freie Base in derben Flocken. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether, löslich in Amylalkohol, Essigäther, nicht in Petroleumäther und Benzin. Andeutungen von Krystallisation habe ich entgegen den Angaben von Gallois und Hardy nicht wahrnehmen können.

Die Spaltung des Erythrophleïn's beim Kochen mit HCl gelingt bei Anwendung gewöhnlicher starker Salzsäure im einfachen offenen Kolben so gut wie garnicht, wohl aber mit sehr starker (38 Proz.) und im Rückfluſskühler, am leichtesten beim Erhitzen mit etwa 20 Proz. HCl in zugeschmolzener Röhre. Hierbei wird vor allem eine stickstofffreie, in der Wärme ölige, beim Erkalten erhärtende Säure gewonnen neben kleinen Mengen von Neben-

produkten, welche wahrscheinlich weitere Zersetzungsprodukte bilden. Viel gröfsere Schwierigkeit verursacht die Beantwortung der Frage, was aus dem Stickstoff des Erythrophleïns bei diesem Vorgang der Spaltung wird.

Zur analytischen Untersuchung war das salzsaure Erythrophleïn selbst nicht gut brauchbar. Zwei Versuche, damit eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedepunkts-Methode auszuführen, ergaben kein brauchbares Resultat; die Methode scheint sich für Körper, deren wässrige Lösungen stark schäumen, nicht besonders zu eignen.

Es wurden daher zur Analyse die mit Platinchlorid und mit Kaliumwismutjodid erhaltenen Niederschläge benutzt.

2. Das Platinsalz des Erythrophleïn's.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt wässriges Platinchlorid in feinen hellorangegelben Flöckchen ein amorphes Platinsalz von der Zusammensetzung:

$$(\text{Base, HCl})_2 + PtCl_4.$$

Dasselbe ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, teilweise in heifsem, ziemlich leicht in Alkohol; es liefs sich immer nur amorph[1]) gewinnen und seine Reinigung verursachte Schwierigkeiten, doch liefsen sich schliefslich gleichmäfsig zusammengesetzte Präparate herstellen, die für die Analyse brauchbar waren.

Die Platinbestimmung ergab: 13,49 Proz.
13,65 „
13,80 „
im Mittel 13,65 Proz.,

woraus sich als Molekulargewicht des Doppelsalzes 1425, für die Base selbst 509 berechnet. Die Chlorbestimmung ergab: 14,70 Proz. Cl.

Die Stickstoffbestimmung (nach Kjeldahl) ergab: 1,97 Proz. N.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen ergaben:

	47,10 Proz. C	und	6,50 Proz. H		
	48,35 „ C	und	6,30 „ H		
	47,33 „ C				
	47,16 „ C	und	6,40 „ H		
	47,90 „ C	und	7,07 „ H		
im Mittel:	47,57 Proz. C	und	6,57 Proz. H.		

1) In Wasser leichter lösliche und krystallisierbare Platinsalze, die man bisweilen bekommt, deuten auf basische Zersetzungsprodukte hin.

Die Zahlen stimmen am besten zu der Formel:

$$(C_{28}H_{43}NO_7HCl)_2 + PtCl_4 = 1419,3$$

oder $(C_{28}H_{45}NO_7HCl)_2 + PtCl_4 = 1423,3.$

Das Molekulargewicht der Base würde dann 505 oder 507 betragen.

Für $(C_{28}H_{43}NO_7, HCl)_2 + PtCl_4$

	berechnet:		gefunden im Mittel:
C_{56}	672	47,34 Proz.	47,57 Proz.
H_{88}	88	6,20 „	6,57 „
N_2	28	1,97 „	1,97 „
O_{14}	224	15,80 „	—
Pt	194,3	13,69 „	13,65 „
Cl_6	213	15,00 „	14,70 „

für $(C_{28}H_{45}NO_7, HCl)_2 + PtCl_4$

C_{56}	672	47,22 Proz.	47,57 Proz.
H_{92}	92	6,46 „	6,57 „
N_2	28	1,97 „	1,97 „
O_{14}	224	15,74 „	—
Pt	194,3	13,65 „	13,65 „
Cl_6	213	14,96 „	14,70 „

Hiernach haben wir es also, was vorauszusehen war, mit einer sehr kompliziert zusammengesetzten Base von hohem Molekulargewichte zu thun, welche an Kompliziertheit unter den Alkaloiden etwa den Aconitinen an die Seite zu stellen ist.

3. Das Wismutjodidsalz des Erythrophleïns.

Die wässerige Lösung des salzsauren Erythrophleïns giebt mit Kaliumwismutjodid sehr schön zinnoberfarbene Niederschläge, die sich gut auswaschen lassen. Durch Magnesiumstaub sind dieselben nicht zu zersetzen, durch SH_2 nur ungemein langsam. Bei den Versuchen, das Wismut darin quantitativ zu bestimmen, machte ich sehr bald die Erfahrung, dafs eine direkte Bestimmung durch Verbrennen der Verbindung nicht möglich ist: man verliert etwa $^3/_4$ der ganzen Wismutmenge, indem augenscheinlich organische Wismutverbindungen verdampfen. Ueber die Analyse solcher Wismutjodid-Doppelsalze scheinen noch sehr wenig Erfahrungen vorzuliegen. Wohl aber liefs sich das Wismut quantitativ bestimmen, nachdem durch die in Wasser verteilte Verbindung längere Zeit SH_2 durchgeleitet worden war. Wäscht man den so veränderten Niederschlag aus und glüht ihn, dann hinterbleibt alles Wismut als Bi_2O_3. Aufserdem läfst sich das Doppelsalz auf nassem Wege durch Kalilauge zersetzen und der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Alkohol wägen.

Das Jod wurde durch Glühen der Verbindung mit überschüssiger Soda, Auslaugen und Titrieren bestimmt.

Gefunden wurden: 12,57 Proz. Bi_2O_3 = 11,27 Proz. Bi
und 35,45 „ Jod.

Aus der ersten Zahl ergiebt sich als Molekulargewicht der ganzen Verbindung ca. 1846, aus der zweiten, dafs in der Verbindung auf 1 Atom Bi 5 Atome J kommen. Die Zusammensetzung mufs demnach entsprechen dem Schema:

$$(J\text{-Erythrophleïn})_2 + BiJ_3,$$

woraus sich für Erythrophleïn ein Molekulargewicht von ca. 502 berechnet, was mit dem obigen sehr gut stimmt.

Somit kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dafs das Erythrophleïn ein Molekulargewicht von etwas über 500 besitzt. Dafs bei den Verbrennungen des Platinsalzes im Durchschnitt etwas zu viel C gefunden wurde, kann nicht wundernehmen: ich habe schon früher wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dafs man bei der Verbrennung dieser zugleich N- und Cl-haltigen Substanzen, die übrigens zu den wenigst angenehmen gehört und dem Chemiker von Fach selten vorkommt, fast immer etwas zu viel C erhält. Welche von den beiden Formeln:

$$C_{28}H_{43}NO_7 \text{ oder } C_{28}H_{45}NO_7$$

die richtige ist, läfst sich vorläufig nicht sicher entscheiden. Bemerkenswert ist der hohe Sauerstoffgehalt (über 25 Proz. der Base), der indefs in dem Aconitin (fast 30 Proz.) noch höher ist.

4. Die Spaltungsprodukte des Erythrophleïns.

a) Die Erythrophleïnsäure.

Kocht man das salzsaure Erythrophleïn am Rückflufskühler mit 38 Proz. HCl, oder erwärmt man mit etwa 20 Proz. HCl im zugeschmolzenen Rohre auf 110—120°, so sieht man in immer reichlicherer Menge gelbe ölige Tropfen sich abscheiden, die beim Erkalten hart und spröde werden und die vom Gewicht des benutzten Erythrophleïns den weitaus gröfsten Teil bilden. Die Substanz hat einen sauren Charakter, ist stickstofffrei, löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser oder verdünnten Säuren, leicht in fixen oder kohlensauren Alkalien, aus welcher Lösung sie durch Säuren in gelblichen Flocken ausgefällt und durch wiederholtes Lösen und Fällen gereinigt wird. Die anfangs gallertartigen Flocken werden

sehr bald hart und sandig. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer, bei vorsichtigem Verdunsten des Alkohols glaubt man teilweise Andeutungen von krystallinischer Beschaffenheit zu erkennen, doch liefsen sich die Salze nur amorph gewinnen.

Versetzt man völlig neutral hergestellte Lösungen der Erythrophleïnsäure in verdünnter reinster Natron- oder Kalilauge mit Chlorbaryum, Silbernitrat- oder Bleizuckerlösung, so erhält man die gelblichen, beim Trocknen zum Nachdunkeln geneigten Niederschläge des Baryt-, Silber- und Bleisalzes, die sich indes nicht leicht in genügender Reinheit herstellen lassen.

Bei den Verbrennungen der freien Säure wurden gefunden:

	68,67	Proz. C	und	8,67	Proz.	H
	68,44	„ C	„	8,57	„	H
	68,11	„ C	„	8,52	„	H
	—			8,58	„	H
im Mittel:	68,41	Proz. C	und	8,58	Proz.	H.

Die Säure enthält also ca. 23 Proz. O.

Zu quantitativen Bestimmungen der Metalle wurden das Silber- und Barytsalz benutzt; die Silberbestimmung[1]) ergab:

	18,43	Proz. Ag
	18,65	„ Ag
im Mittel:	18,54	Proz. Ag.

Die Baryumbestimmung[2]) ergab:

	13,03	Proz. Ba
	12,70	„ Ba
im Mittel:	12,87	Proz. Ba.

Es war zu erwarten, dafs, da die Säure doch noch etwas aschehaltig war, beide Bestimmungen zu hoch ausfallen würden, namentlich die des Baryums. Die obigen Zahlen stimmen am besten für die Formel:

$$C_{27}H_{38}O_7 = 474$$

oder $C_{27}H_{40}O_7 = 476$.

Für $C_{27}H_{38}O_7$ — berechnet: gefunden im Mittel:

C_{27}	324	68,36 Proz.,	68,41 Proz.
H_{38}	38	8,02 „	8,58 „
O_7	112	23,62 „	—

1) Durch Verbrennen, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure, Fällen mit ClH und Wägen als AgCl.

2) Durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure, nochmaliges Aufschliefsen des Niederschlags, Fällen und Wägen als $BaSO_4$.

für $C_{27} H_{40} O_7$

C_{27} — 324 — 68,10 Proz., 68,41 Proz.
H_{40} — 40 — 8,40 „ 8,58 „
O_7 — 112 — 23,50 „ —

Da die Zahl der O-Atome die gleiche ist, wie im Erythrophleïn, nnd da die Spaltung des letzteren doch sicherlich unter Wasseraufnahme erfolgt, so liegt in der analysierten freien Säure augenscheinlich eine Anhydridbildung vor, wie sie ja häufig vorkommt. Dafür spricht auch der oben erwähnte Umstand, dafs die Säure beim Ausfällen aus ihren Alkalilösungen anfangs gallertig (wohl als Hydrat) gefällt wird, dann aber hart und sandig wird. Das Säurehydrat entspräche also der Formel:

$$C_{27} H_{40} O_8 \text{ oder } C_{27} H_{42} O_8.$$

Für das neutrale Silbersalz:

$$C_{27} H_{39} AgO_8 \text{ oder } C_{27} H_{41} AgO_8$$

würden sich: 18,04 Proz. resp. 17,97 Proz. Ag berechnen (gefunden: 18,54 Proz.), und für das Baryumsalz:

$$(C_{27} H_{39} O_8)_2 Ba \text{ oder } (C_{27} H_{41} O_8)_2 Ba$$

berechnen sich: 12,28 Proz. resp. 12,23 Proz. Ba (gefunden: 12,87 Prozent Ba).

Die gefundenen Zahlen sind zwar etwas zu hohe, stimmen aber doch genau genug, um daraus schliefsen zu dürfen, dafs die Erythrophleïnsäure zu den einbasischen gehört.

Ueber die sonstige chemische Zusammensetzung der Säure läfst sich bisher nur wenig angeben: bei ihrer weiteren Zersetzung (beim Zerkochen des Erythrophleïns mit HCl im zugeschmolzenen Rohre) entwickelte sich ein charakteristischer Geruch von flüchtigen Fettsäuren und nach einem tertiären Alkohol (Carbinol). Letzterer Geruch erinnert z. B. auffallend an den des Triäthylcarbinols. Nach diesen Zersetzungsprodukten erscheint die Säure als der Fettreihe zugehörig.

Es spricht sehr viel dafür, dafs die aus dem neuen Merck'schen Erythrophleïn durch Spaltung entstehende Erythrophleïnsäure mit der aus dem älteren Erythrophleïn gewonnenen identisch ist.

b) Die Base.

Was bei dem Zerkochen des Erythrophleïns mit HCl aus dem Stickstoff wird, ist eine weit schwerer zu beantwortende Frage: das Molekül der Erythrophleïnsäure:

$$C_{27} H_{40} \text{ oder }_{42} O_8$$

ist verglichen mit dem des Erythrophleïns:

$$C_{28} H_{43} \text{ oder }_{45} NO_7$$

ein so großes, daß der N nur in einem sehr kleinen, wahrscheinlich O-freien Molekül abgespalten werden kann. Dem entspricht auch das Resultat der chemischen Untersuchung: zersetzt man das Erythrophleïn mit HCl im zugeschmolzenen Rohre, so erhält man nach geschehener Zersetzung aus der sauren Flüssigkeit fast nichts weiter als ein kleines Quantum Salmiak. Indeß kann der N nicht von vorneherein als Ammoniak abgespalten werden; erhitzt man das Erythrophleïn trocken mit überschüssigem Natronkalk oder Kali etc., so entwickelt sich ein deutlicher Geruch nach einer flüchtigen Base, der aber nicht, wie es beim älteren Erythrophleïn der Fall war, pyridin- oder tabaksölähnlich ist, sondern an den der Methylamine erinnert[1]). Zersetzt man das Erythrophleïn mit HCl vorsichtiger am Rückflußkühler, so enthält die saure Flüssigkeit, freilich nur in sehr kleiner Menge, eine Base, die nicht, wie das basische Spaltungsprodukt aus dem älteren Erythrophleïn, in Aether löslich ist und die mit Platinchlorid ein in Wasser lösliches, in Alkohol und Aether unlösliches Platinsalz ergiebt, das nicht mit dem Platinsalmiak identisch, wenngleich mit ihm verunreinigt ist.

Die Platinbestimmung ergab 42,07 Proz. Pt.

Demnach handelt es sich augenscheinlich um Methylamin (für dessen Platinsalz sich 41,23 Proz. Pt. berechnen), welches beim Zersetzen des Erythrophleïns in zugeschmolzener Röhre sich abspaltet, aber teilweise weiter in Chlormethyl und Ammoniak zerlegt wird:

$$C H_5 N + (H Cl)_2 = C H_3 Cl + N H_4 Cl.$$

Von der Anwesenheit des Chlormethyls konnte man sich dadurch überzeugen, daß nach dem Oeffnen des zugeschmolzenen Rohres die Gase mit grüngesäumter Flamme brannten.

Demnach zersetzt sich das Erythrophleïn beim Kochen mit H Cl in folgender Weise:

$$C_{28} H_{43} (\text{oder }_{45}) N O_7 + H_2 O = C_{27} H_{40} (\text{oder }_{42}) O_8 + C H_5 N.$$

---

[1]) Mein Kollege, Prof. Doebner, erklärte ohne zu wissen, um was es sich handelte, den Geruch sofort für den des Dimethylamin's.

Die entstandene Säure wird aber rasch durch Wasserverlust zum Anhydride

$$C_{27} H_{38} (oder _{40}) O_7,$$

während die Base in Chlormethyl und Salmiak zerfallen kann.

Das ältere Erythrophleïn unterscheidet sich augenscheinlich nur durch den N-haltigen Atomenkomplex, der dort ein komplizierterer ist als hier.

Was die Wirkungen anlangt, so besitzt das neue Erythrophleïn die reine Digitalinwirkung; ins Auge gebracht rief die neutrale Lösung eine starke Reizung und Entzündung der Cornea hervor. Die Giftigkeit ist eine sehr bedeutende: 3 Mgm. subcutan töteten eine Katze, 10 Mgm. subcutan töteten eine Katze etwa binnen 15 Minuten, 4 Mgm. wirkten bei einem Hunde von 14 Kilo nicht letal, erzeugten aber Vergiftungserscheinungen (Pulsveränderung, Erbrechen, Schwäche).

Es ist sehr wohl möglich, dafs das Erythrophleïn, das einzige digitalinartig wirkende Alkaloid, das aufserdem ein so leicht lösliches Chlorid bildet, dereinst berufen sein wird, die Digitalis am Krankenbett zu ersetzen, und die Substanz verdient daher auch aus diesem Grunde eine besondere Beachtung.

Halle, im August 1896.

Zur Prüfung des Chininsulfats nach meiner Methode. [1])

Von Mag. Melchior Kubli.

(Eingegangen 8. VIII. 1896.)

O. Hesse [2]), Chemiker an der Chininfabrik „Jobst“, hat es unternommen, meine Methode einer Nachprüfung zu unterziehen, sich dabei aber nur auf das Verhalten von Chininsulfat für sich und in Gemengen desselben mit Cinchonidinsulfat und Hydrochininsulfat beschränkt.

---

[1]) Pharm. Zeitschrift für Rufsland. 1895. S. 593; Archiv der Pharmacie 234, S. 197 und 200; Apotheker-Zeitung 1895, 5, 98.

[2]) Besonderer Abdruck a. d. Archiv der Pharmacie. 234. Bd. 3. Heft. 1896.

Hesse ist zunächst mit der Wasserprobe insofern zu anderen Resultaten gelangt, als er für das chemisch reine Chininsulfat den Titre 9,4 c. c. (Kubli 10 c. c.) konstatiert hat, welcher Titre von je 1 Proz. Hydrochininsulfat nicht um 0,6 c. c., wie ich gefunden, sondern um 0,4 c. c. erhöht wird. Der von Hesse für das Cinchonidinsulfat gefundene Wert stimmt mit dem von mir angegebenen, 0,4 c. c. pro Prozent, überein.

Unterdefs ist auch von A. Weller[1]), dem Mitarbeiter an der modifizierten Ammoniakprobe, eine „Durchprüfung" meiner Proben erschienen, welche ihn, wie er glaubt, zu dem Urteil berechtigt, dafs die Wasserprobe „keinerlei hinreichend in Betracht kommende Vorzüge" vor der modifizierten Ammoniakprobe aufzuweisen habe. Als vorläufige Antwort diene Weller das am Schlufs dieses Aufsatzes gesagte, in welchem ich beide Proben einer vergleichenden Betrachtung unterziehe. Uebergehend auf die weitere Besprechung der Hesse'schen Nachprüfung meiner Methode, bemerke ich noch, dafs Weller mit der Wasserprobe gleich mir für das chemisch reine Chininsulfat den Titre 10 c. c. findet, wie solches aus seinen Versuchen hervorgeht.

Hesse zieht aus seinen oben erwähnten Resultaten unter anderem den Schlufs, dafs es mir nicht gelungen sei, ein reines Chininsulfat in der Form darzustellen, wie es absolut nötig sei, wenn es mit dem fabrikatorisch dargestellten Sulfat verglichen werden soll. Dem gegenüber verweise ich auf meine Originalabhandlung[2]), in der gesagt ist, dafs als Material zu meinem Normalchinin unter anderem die fabrikatorisch dargestellten sogenannten chemisch reinen Chininsulfate der Firmen Zimmer und Trommsdorff diente, von denen die Marke Zimmer wahrscheinlich von Hesse selbst dargestellt war.

Da mein Normalchinin mit dem Titre 10 c. c. als Grundlage aller meiner Versuche diente, so war die Beschuldigung Hesse's, eines gewiegten Chinologen, für mich nicht gleichgültig.

Ich bat daher Hesse brieflich mir etwas von seinem Chininsulfat mit dem Titre 9,4 c. c. zu überlassen. Als Antwort erhielt ich die Mitteilung, dafs er leider nicht mehr im Besitz dieser Substanz

---

[1]) Pharm. Zeitung. 1896. 28.
[2]) Pharmazeutische Zeitschrift für Rufsland. 1895. S. 612.

sei, daſs er mir aber schon vor Empfang meines Briefes von einem anderen, auch von ihm dargestellten Chininsulfat eine Probe abgesandt habe mit der Bitte, dasselbe mittelst meiner Wasserprobe zu untersuchen, da zwischen ihm und einem Fachgenossen in den beiderseitigen Resultaten der Prüfung dieser Substanz Differenzen sich ergeben hätten.

Es seien daher die Resultate meiner Prüfung dieses Sulfats ausführlich hier angeführt.

I. Lösung aus 1,80 Chininsulfat, wie in meiner Wasserprobe angegeben, dargestellt. Die Temperatur des Wasserbades war also während der $^1/_2$ Stunde genau 20° C.

Versuch 1. Zu 5 c. c. Lösung, nachdem letztere mit 3 Tropfen Monocarbonatlösung (1 + 10) versetzt war, lieſs man 8 c. c. destilliertes Wasser von 20° C. auf einmal hinzufließsen, dann tropfenweise unter Drehen oder jeweiligem sanften Wenden, bis zum vollständigen Verschwinden der Trübung. Es wurden genau 10 c. c. Wasser verbraucht.

Versuch 2. Ebenso ausgeführt, wurden 9,9 c. c. Wasser verbraucht.

Versuch 3. Ebenso ausgeführt, nur lieſs man 8,5 c. c. Wasser auf einmal hinzuflieſsen, dann tropfenweise. Es wurden genau 10 c. c. Wasser verbraucht.

Versuch 4. Ebenso ausgeführt, ergab dasselbe Resultat.

Versuch 5. Ebenso, nur lieſs man 10 c. c. Wasser auf einmal hinzuflieſsen; nach 3 maligem, etwa 15 Sekunden währenden Wenden verging die Trübung.

Versuch 6. Ebenso ausgeführt ergab dasselbe Resultat. In allen diesen Versuchen zeigten die Mischungen, unmittelbar nach der Endreaktion gemessen, die Temperatur von 20—20$^1/_2$° C.

II. Dieselbe Menge Lösung aus 1,793 Chininsulfat von einem Praktikanten des Laboratoriums dargestellt. Die Temperatur des Wasserbades war während der $^1/_2$ Stunde genau 20° C.

Die Versuche, ebenso wie im Vorhergehenden ausgeführt, ergaben genau den Titré 10 c. c.

III. Dieselbe Menge Lösung aus 1,793 Chininsulfat dargestellt. Die Temperatur des Wasserbades war aber während der $^1/_2$ Stunde nicht, wie in der Vorschrift angegeben, 20° C., sondern 19$^1/_2$° C. Die Versuche, ebenso, wie angegeben, ausgeführt, ergaben den Titre 9,6 c. c.

Die Lösungen I und II. der Carbodioxydprobe unterworfen, ergaben genau je 1,4 c. c. Chinincarbonat. Dasselbe zeigte sich nach 5 Minuten und lieſs, während des Einleitens von Kohlensäure betrachtet, nichts Körniges wahrnehmen.

Aus den mit den Lösungen I und II nach beiden Proben angestellten Versuchen geht hervor, dafs wir es unzweifelhaft mit chemisch reinem Chininsulfat zu thun haben. Wenn daher Hesse für sein chemisch reines Chininsulfat, welches er seinen Nachprüfungen zu Grunde legte, den Titre 9,4 c. c. konstatiert hatte, so hatte er allem Anschein nach kein chemisch reines Chininsulfat unter Händen: es waren unbekannte Substanzen beigemengt, welche den von mir für Normalchinin gefundenen Titre herabsetzten.

Wenn aber Hesse zu seinen Nachprüfungen das in Rede stehende, mir zur Untersuchung übersandte Chininsulfat benutzt hatte, dann hatte er die Vorschrift zur Darstellung der Lösungen aus demselben nicht eingehalten: Das Wasserbad hatte während der $1/2$ Stunde weder die Temperatur von 20, noch $19^1/_2$ C., sondern die Temperatur von 19—$19^1/_2$ C., worauf unzweifelhaft die mit der Lösung III angestellten Versuche hinweisen.

Offenbar hatte Hesse zur Darstellung seiner Chininlösungen ein zu kurzes Thermometer benutzt[1]), das, wenn das untere Ende im Wasser des kleinen Wasserbades sich befindet, das richtige Ablesen verhindert, so dafs man sich sehr leicht, wie ich mich überzeugt habe, um $1/2$—1^0 C. nach unten, im gegebenen Fall unter 20^0 C., versehen kann.

Aber noch ein anderer Umstand könnte zu Hesse's abweichenden Resultaten wenigstens etwas beigetragen haben. Hesse läfst die Monocarbonatlösung (1 + 10) aus dem „reinen Natriumcarbonat" darstellen, während ich das chemisch reine wasserfreie Salz vorschreibe, so dafs man im Zweifel ist, welches Salz Hesse genommen hat. Hatte Hesse das krystallisierte oder auch zum Teil verwitterte Salz genommen, so konnte das Chinin aus der Lösung nicht vollständig gefällt werden.

Anlangend die Titredifferenzen zwischen Hesse's und meinen Versuchen in Bezug auf das Hydrochininsulfat, so sei hier Folgendes erwähnt: Das chemisch reine Hydrochininsulfat Marke Zimmer, welches ich vor einigen Jahren verschrieben und meinen Versuchen

[1]) Durch einen nachträglichen Brief Hesse's wird sowohl diese Annahme als auch die, dafs das mir zur Untersuchung übersandte Chininsulfat Hesse zu seinen Nachprüfungen diente, bestätigt.

zu Grunde gelegt hatte, zeigte pro Prozent den Titre 0,6 c. c.; dasselbe Alkaloidsalz Marcke M e r c k in Darmstadt und einer belgischen Fabrik, letzteres dem chemischen Laboratorium der hiesigen Universität entnommen, zeigte den Titre 4 resp. 4,5 c. c. Diese Titredifferenzen schreibe ich noch einer Verunreinigung des käuflichen Hydrochininsulfat, sei es mit anderen Hydrobasen, sei es mit Cinchonidin oder Chinidin, zu. Infolgedessen sehen wir auch in dem Verhalten dieses Alkaloidsalzes der Carbodioxprobe gegenüber, je nach der Marke, geringe Differenzen, Aus meinen Aufzeichnungen seien deshalb die bezüglichen Resultate, die ich mit käuflichem Hydrochininsulfat erhalten, angeführt, desgleichen des Vergleichs halber auch die Resultate von H e s s e.

K u b l i				H e s s e	
Gehalt an Hydrochininsulfat Marke Merck im Normalchinin.	Chinincarbonat-Volumen	Gehalt an Hydrochininsulfat Marke Zimmer im Normalchinin.	Chinincarbonat-Volumen	Gehalt an Hydrochininsulfat Marke Jobst-Hesse im Normalchinin.	Chinincarbonat-Volumen
1 Prozent	1,4 cc.	1 Prozent			
2 „	gegen 1,5 cc	2 „		2 Prozent	0,9 cc.
		3 „			
4 „	gegen 1,4 „		1,2—1,3 cc.	4 „	0,4 cc.
		5 „			
8 „	gegen 1,0 „			8 „	keine Spur[1])
		10 „			

Aus meiner Originalabhandlung[2]) ersieht man, dafs die drei übrigen Nebenalkaloide: Cinchonidin, Chinidin und Cinchonin, einzeln oder gemengt, bei einem Gehalt von 1 Prozent im Normalchinin die Menge des Chinincarbonats aus dem letzteren von 1,4 c. c. auf 1,8, ja 2 c. c. vermehren, während ein gröfserer Gehalt des Nebenalkaloides eine gewisse Grenze übersteigt. Vergleichen wir mit diesen Resultaten die für das Hydrochininsulfathaltige Normalchinin erhaltenen und vorstehend erwähnten Resultate, so finden wir, dafs das Hydrochininsulfat Marke Z i m m e r, ob viel oder wenig dem Normalchinin beigemengt, die Menge des Chinincarbonats um ein und denselben Wert, nämlich um 0,1—0,2 c. c. vermindert, während das

[1]) Ob H e s s e diesen Versuch angestellt hat oder nicht, ist mir nicht ganz klar, jedenfalls sagt er strikt auf S. 6 seiner Broschüre, dafs bei diesem Prozentgehalt keine Abscheidung mehr erfolgt.

[2]) A. a. O. S. 674.

Hydrochininsulfat Marke Merck schon eine gewisse Neigung verrät, bei zunehmendem Gehalt die Menge des Chinincarbonats zu vermindern. In der Beziehung zeigen aber beide Marken eine vollkommene Uebereinstimmung, dafs dieselben bei einem Gehalt von 1 Prozent die Menge des für das chemisch reine Chininsulfat gefundenen Chinincarbonats nicht vermehren, während wir solches für die drei übrigen Nebenalkaloide gesehen haben. Im Ganzen genommen zeigt daher das Verhalten beider Marken der Carbodioxydprobe gegenüber nur geringe Differenzen.

Vergleichen wir nun mit diesem Verhalten das Verhalten des von Hesse benutzten Hydrochininsulfats, so ist der Widerspruch so grofs, dafs man zur Annahme geneigt ist, Hesse habe einen ganz anderen Körper unter Händen gehabt. Die Eigenschaft des Hesse'schen Hydrochininsulfats, die Menge des Chinincarbonats aus Chininsulfat zu vermindern, ist gröfser als Hesse und ich für das Cinchonidinsulfat gefunden, ja sie ist mindestens gleich mit der von mir für das Chinidinsulfat gefundenen. Infolgedessen schlage ich bis auf Weiteres vor, das von Hesse benutzte Hydrochininsulfat als „Jobst-Hesse“ zu bezeichnen.

Nachdem Hesse auf S. 5 seiner Broschüre die Uebereinstimmung unserer beiderseitigen Resultate in mancher Beziehung betont, drückt er weiter seine Verwunderung darüber aus, dafs bei unseren Prüfungen von Handelssulfaten, welche die Ammoniakprobe ein und derselben Pharmakopoe passiert, Differenzen mit der Wasserprobe sich ergeben hätten, und führt als Beispiele an:

	Kubli	Hesse
Chininsulfat Ph. Ross. III.	15 und 16,5 c. c.	14,2 und 14,8
„ „ „ IV.	11,5	9,7 „ 9,8

Wie man sieht, ist Hesse in dem Irrtum befangen, dafs Chininsulfate, welche ein und dieselbe Ammoniakprobe passiert, auch von gleicher Beschaffenheit sein müssen. Dem ist nun nicht so. Auch die Ammoniakprobe der *Pharmacop. Germ. III,* welche doch den strengsten Maafsstab, 4 c. c. Ammoniak, anlegt, läfst noch Chininsulfate von sehr verschiedener Beschaffenheit durch. Die obigen Differenzen zwischen unseren beiderseitigen Resultaten erklären sich daher zum Teil dadurch, dafs Hesse andere Muster des käuflichen Chininsulfats geprüft hatte, dann aber auch dadurch,

dafs Hesse, wie nachgewiesen, bei der Darstellung seiner Chininlösungen überall die Temperatur von 19—19½ statt 20° C eingehalten hatte. — Auf Seite 8, 2. Absatz, seiner Broschüre drückt sich Hesse dahin aus, es sei unwahrscheinlich, dafs ein Chininsulfat mit geringerem Titre mehr Verunreinigung enthalten könne, als ein solches mit höherem Titre. Das zeigt von einer gänzlichen Unkenntnis der in meiner Abhandlung enthaltenen Thatsachen. Von allen Nebenalkaloiden des Chinins bildet bekanntlich das Chinidin als Sulfat das löslichste Doppelsalz mit dem Chininsulfat, daher das erstere pro Proz. den Titre des letzteren 6½ mal mehr erhöht als z. B. das Cinchonidinsulfat. Daher wird ein Cinchonidinhaltiges Chininsulfat mit dem Titre 12,60 c. c, 6½ mal mehr Verunreinigung enthalten als ein Chinidinhaltiges Chininsulfat mit demselben Titre.

Daraus geht hervor, dafs schon Spuren von Chinidinsulfat beigemengt, den Titre des letzteren sehr beeinflussen können. Daraus geht ferner hervor, dafs eine Chinarinde, welche aufser Chinin nur die linksdrehenden Begleiter des letzteren enthält, ein Chininsulfat geben wird, welches bei gleichen oder sogar niederem Titre mehr Verunreinigung enthalten kann, als ein Sulfat, das aus einer Chinarinde gewonnen ist, welche aufser den linksdrehenden Begleitern noch Chinidin, wenn auch in Spuren enthält. Allerdings behauptet Hesse, dafs speziell das von ihm dargestellte Chininsulfat, Marke Jobst, nicht die „leiseste Spur" Chinidin — bezw. Cinchoninsulfat enthalte, da das von ihm seit mehr als 30 Jahren zur Anwendung kommende Verfahren zur Darstellung des Chininsulfats eine jede derartige Verunreinigung ausschliefse. Auf Grund von Versuchen mufs ich indefs konstatieren, dafs das käufliche Chininsulfat auch jetzt noch, wenigstens solches, das mit der Wasserprobe geprüft einen hohen Titre ergiebt, geringe Mengen von Chinidin oder diesem und Cinchonin enthält. Das Verfahren, welches ich zur Nachweisung der letzteren angewandt habe, findet man in meiner Originalabhandlung [1]) Wenn Hesse dieses Verfahren versuchen wollte, so würde er in manchen Mustern seines Chininsulfats, die einen hohen Titre zeigen, Chinidin ganz bestimmt finden.

Wie aus meiner Originalabhandlung zu ersehen, hat die Prüfung der nach meiner Methode untersuchten käuflichen Chininsulfate für

[1]) A. a. O. S. 724.

die letzteren pro Prozent Verunreinigung den Titre 0,7—1,0 c. c. ergeben.[1]) Speziell für die von Hesse nachgeprüften oben erwähnten beiden Sulfate *Pharm. Ross. III* — vorausgesetzt, daſs dieselben mit den von mir geprüften ein und denſelben Mustern entstammen — hatte ich pro Prozent Verunreinigung des Titres 0,71 resp. 0,72 konstatiert, was, wenn man die von Hesse gefundenen Titres für die ganzen Sulfate zu Grunde legt, einer Verunreinigung von gegen 7 Proz. $\left(\frac{14,2-9,4}{0,7}\right)$ resp. 8 Proz. $\left(\frac{14,8-9,4}{0,72}\right)$ ergeben würde, während ich durch direkte Prüfung vermittelst einer Methode 7 resp. 9 Proz. gefunden hatte.[1]) Hesse giebt eine so groſse Verunreinigung für die von ihm dargestellten „gewöhnlichen Sulfate" nicht zu, sich darauf berufend, daſs er nach „einigen Bestimmungen, die er „in anderer Weise vorgenommen, allerdings bei früherer Gelegenheit", nur 6 Proz. Verunreinigung (aus 4 Proz. Cinchonidin- und 2 Proz. Hydrochininsulfat bestehend) gefunden hätte. Es wäre sehr interessant gewesen, wenn Hesse angegeben hätte, wie und auf welche Weise er seine früheren Bestimmungen vorgenommen hatte. Der Behauptung Hesse's widersprechen die von ihm selbst erhaltenen Resultate der Carbodioxydprobe, so unvollständig dieselben auch sind. So hat das Sulfat mit dem Titre 14,8 c. c. während 30 Minuten nur geringe Spuren Chinincarbonat ergeben, während letzteres bedeutende Spuren hätte betragen müssen, wenn das Sulfat wirklich nur 6 Proz. Verunreinigung der von Hesse erwähnten Zusammensetzung enthielt. Der Eintritt der Abscheidung wird von Hesse sehr ungenau und lückenhaft bestimmt, obgleich Solches doch wesentlich ist, wenn es gilt, mehr als 5 Proz. Verunreinigung im Chininsulfat zu bestimmen.

Wenn man in meiner Originalabhandlung[2]) die Resultate der Wasserprobe für käufliche Chininsulfate mit den für künstliche Chiningemische, in denen die Beimengung aus Cinchonidin und Hydrochininsulfat besteht, mit einander vergleicht, so finden wir, daſs die Titres pro Proz. Verunreinigung in den ersteren um 0,2 bis 0,6 c. c. mehr betragen als in den letzteren. Diese Differenz erkläre ich mir auf Grund von Versuchen, wie oben erwähnt, durch einen

[1]) A. a. O. S. 723.
[2]) A. a. O. S. 641 u. S. 723.

geringen Rückhalt des käuflichen Chininsulfats an rechtsdrehenden Begleitern, namentlich an Chinidin. Diese Differenz hat auch Hesse beobachtet, doch da er selbst Spuren von Chinidin in seinem Chininsulfat nicht zuläfst, so erklärt er diese Differenz durch die Annahme einer „natürlichen Verbindung" in dem käuflichen Chininsulfat, sei es nun von Chinin mit Cinchonidin oder von Chinin mit Hydrochinin oder von Cinchonidin mit Hydrochinin, die in Form von in Wasser leicht löslichem Sulfat zur Wirkung komme.

Dafs die Beialkaloide des Chinins in jeder nach meiner Vorschrift bereiteten Chininsulfat-Lösung, sei dieselbe aus zusammenkrystallisierten Gemengen oder aus blofsen Gemischen gewonnen, in Form von mehr oder weniger löslichen Doppelverbindungen vorhanden sind, welche, bei qualitativ und quantitativ gleicher Verunreinigung des Chininsulfats, auch eine gleiche Zusammensetzung haben, wird durch die vermittelst meiner Methode zutage geförderten Thatsachen zur Evidenz erwiesen. Der Umstand, dafs die Gegenwart von Beialkaloiden die Abscheidung von Chinincarbonat aus solchen Lösungen ganz zu verhindern imstande ist, weist mit Entschiedenheit auf das Vorhandensein von erwähnten Doppelverbindungen hin, welche ihren einheitlichen Charakter sowohl in Form von Basen als verschiedenen Salzen behalten. Auch durch die Carbodioxydprobe entstehen daher in solchen Lösungen Doppelcarbonate, deren Löslichkeit mit der Zunahme des Nebenalkaloides wächst, daher die Abscheidung des Doppelcarbonates, wie wir wissen, auch ganz ausbleiben kann. Die Tendenz des Nebenalkaloides mit dem Chinin Doppelverbindungen einzugehen, ist offenbar eine verschieden grofse und läfst sich vielleicht aus der gröfseren oder geringeren Fähigkeit des Nebenalkaloides, aus der bewufsten Chininlösung den Carbonat-Niederschlag zu verhindern, ermessen.

Darnach läfst sich den vier Beialkaloiden des Chinins folgende Reihenfolge, die erwähnte Tendenz in abnehmendem Grade gedacht, geben:

Chinidin	Hydrochinin[2])
Cinchonidin	Cinchonin

[1]) Ibidem.

[2]) Das Hydrochinin „Jobst-Hesse" würde allerdings noch vor Chinidin zu stehen kommen.

Demnach hat das Hydrochinin als das vorletzte Glied in dieser Reihe weniger Neigung, mit dem Chinin innige Doppelverbindungen einzugehen, als das Cinchonidin, desto mehr besteht eine solche Tendenz des Hydrochinins zu den rechtsdrehenden Beialkaloiden, worauf die Versuche 11, 12, 13, 14 und 15 der Tabelle A resp. a in der Wasserprobe[1]) hinweisen, wonach der berechnete Titre der Hydrochinin und andere Nebenalkaloide enthaltenden Chinin-Gemische weit hinter dem durch den Versuch gefundenen zurückbleibt, während beim Fehlen des Hydrochinins eine Titreübereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch sich zeigt. — Anlangend das Verhältnis des Hydrochinins zu Cinchonidin, so besteht zwischen diesen beiden linksdrehenden Beialkaloiden keine Neigung, Doppelverbindungen zu bilden, wenigstens nicht bei Gegenwart von Chinin, worauf die Versuche 5 und 6 der Tabelle A resp. a in der Wasserprobe[2]) hinweisen, nach denen der berechnete Titre mit dem gefundenen übereinstimmt. Ein ebensolches Verhältnis besteht bei Gegenwart von Chinin, zwischen den beiden rechtsdrehenden Beialkaloiden Chinidin und Cinchonin, desgleichen zwischen Cinchonidin und den beiden letzteren[3]). In einem Chininsulfat also, welches mit Hydrochinin und Cinchonidinsulfat allein verunreinigt ist, befinden sich die beiden Salze der Nebenalkaloide nur mit dem Chininsulfat verbunden, eine dritte Form, wie Hesse sie annimmt, Hydrochinin-Cinchonidinsulfat, ist nicht zulässig. Diese beiden ersten Doppelverbindungen gehören aber keineswegs zu den leicht löslichen Verbindungen, worauf der geringe Wasserverbrauch hindeutet, den dieselben in der Wasserprobe erfordern. Wollte man aber einem solchen Chininsulfat selbst nur Spuren Chinidinsulfat hinzufügen, so würde, wie wir wissen, der Titre desselben eine bedeutende Zunahme erfahren.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor:

1. In den nach meiner Vorschrift bereiteten Lösungen der Chininsulfate des Handels oder der künstlichen Chininsulfat-Gemenge sind die 4 Beialkaloide — vorausgesetzt, daſs sie alle 4 an der Verunreinigung partizipieren — in Form von mehr oder weniger lös-

[1]) A. a. O. S. 641.
[2]) A. a. O. S. 641.
[3]) S. Die Versuche 7, 8, 9 u. 10 a. a. O. S. 641.

lichen Doppelverbindungen vorhanden, sei es von Chinin mit den Beialkaloiden, sei es von Hydrochinin mit Chinidin oder Cinchonin.

2. Die Hypothese Hesse's von einer „natürlichen Verbindung", d. h. leicht löslichen Doppelverbindung, zur Erklärung der oben erwähnten Titredifferenz ist hinfällig, so lange Hesse nur Cinchonidin- und Hydrochininsulfat als Verunreinigungen in seinem „gewöhnlichen" Sulfat zuläfst. Hessse wird also nolens volens eingestehen müssen, dafs sein Chininsulfat *Pharm. Ross. III* Chinidinhaltig war, oder wenn dieses nicht der Fall war — natürlich war es dann auch ein anderes Muster als das von mir untersuchte —, dann enthielt es einen bedeutend gröfseren Gehalt an Cinchonidin- und Hydrochininsulfat, als Hesse nach einer anderen Bestimmung gefunden haben will.

Auf S. 6 seines Sonderabdruckes, bei Gelegenheit der Besprechung der Carbodioxydprobe, sagt Hesse unter Anderem, dafs die Chinincarbonat-Menge „durch 30 Minuten anhaltendes Rütteln und Stampfen" dem Volumen nach zu bestimmen sei. Ferner: „Es werden also an den Experimentierenden Bedingungen gestellt, die in verschiedener Weise erfüllt werden können. So ist das nicht gleichgültig für den Versuch, ob die Kohlensäureblasen grofs oder weniger grofs sind u. a. m." In Bezug auf die Bestimmung des Volumens des Chinincarbonat-Niederschlages sage ich in meiner Originalabhandlung wörtlich, „dafs man den den Niederschlag und die Flüssigkeit enthaltenden Cylinder, bei senkrechter Haltung auf einen nicht harten Gegenstand, etwa ein Buch so lange gelinde aufstöfst", bis Konstanz des Volumens etc. eingetreten, was etwa bis 16—30 Minuten dauern würde. Wie man sieht, ist hier von einer Manipulation die Rede, die gar nicht verschieden ausgeführt werden kann, denn wollte man stark aufstofsen, dann liefe man Gefahr, dafs der Niederschlag aufgewirbelt oder sogar aus dem Zylinder hinausgeschleuder werden würde; ausserdem ist „aufstofsen" hier höchstens mit klopfen bedeutend, aber keineswegs mit „rütteln" und „stampfen".

In Bezug auf Kohlensäureblasen sage ich nur, dafs man einen regelmäfsigen Strom von „etwa 80—100 Blasen pro Minute" in die Chininlösung einzuleiten habe. Von einer Gröfse der Blasen spreche ich gar nicht, folglich hat dieser Umstand gar keinen Einflufs auf

das Resultat; natürlich setze ich voraus, dafs jeder Apotheker oder Chemiker es weifs, von welchem Durchmesser etwa das Glasrohr zu sein hat, welches einen Kipp'schen Apparat von 400—600 ccm Inhalt mit einem die Chininlösung enthaltenden Glascylinder von 25 bis 30 ccm Inhalt und 2 cm Durchmesser verbindet.

Wenn man den Chinincarbonat-Niederschlag, der sich während des $^1/_2$stündigen Einleitens von Kohlensäure ausscheidet, beobachtet — natürlich setzt das voraus, dafs man als Wasserbad ein Glasgefäfs benutzt —, so findet man, dafs derselbe entweder gekörnt, amorph, dem Auge erscheint. Dafs derselbe, unter dem Mikroskop betrachtet, stets schön krystallisiert und zwar meist aus zu Büscheln vereinigten Nadeln bestehend erscheint, habe ich in meiner Abhandlung erwähnt. Wenn man während des Einleitens von Kohlensäure gar keinen Niederschlag oder nur Spuren desselben erhält, so sieht man doch häufig am andern Tage, dafs auf der innern Glaswand und dem Boden des Cylinders sich krystallinische Gebilde von der in meiner Abhandlung[1]) bezeichneten Form ausgeschieden haben, die ich indessen niemals als „gekörnt" bezeichnet habe, wie Hesse auf S. 7 seiner Broschüre behauptet.

Die Carbodioxydprobe erscheint Manchem[2]) auf den ersten Blick kompliziert und umständlich, doch wird Niemand das behaupten, der sich mit der Probe einigermafsen vertraut gemacht hat, denn sie gehört in Wirklichkeit zu den wenigen Methoden, die bei den einfachsten Manipulationen und einer Arbeitsdauer von nur $1^1/_2$ bis 2 Stunden die schönsten Resultate giebt. Man erfährt durch sie bekanntlich sehr genau den prozentischen Gehalt der Verunreinigung[3]) im Chininsulfat, ganz abgesehen von deren qualitativer Zusammensetzung; mit der Wasserprobe kombiniert, giebt sie uns sogar Aufschlufs über die qualitative Zusammensetzung der Verunreinigung. Sie hat den grofsen Vorzug vor vielen anderen Methoden, dafs wenn die vorgeschriebenen Kautelen auch nicht strenge eingehalten sind, die Resultate dadurch nicht merkbar beeinflufst werden. Nur die Chininlösung mufs während des Einleitens von

[1]) A. a. O. S. 692.
[2]) A. Weller z. B. Pharmaz. Zeitung. 1896. No. 28.
[3]) Bis 5 Proz. inkl. bekanntlich durch das Vol. des Niederschlages, von 6—10 Proz. inkl. durch die Zeit des Eintritts der Abscheidung.

Kohlensäure in dieselbe möglichst genau 15° C. zeigen, auch darf die Kohlensäure selbst keine Luft enthalten. Wir kennen auf dem Gebiete der quantitativen Bestimmungen viele Methoden, die viel umständlicher, zeitraubender und mehr gebunden an die Einhaltung verschiedener Bedingungen sind, als die Carbodioxydprobe, und doch nicht diese schönen Resultate geben. Wegen der längeren Zeitdauer, welche die Probe in der Ausführung verlangt, eignet sie sich allerdings für offizinelle Zwecke weniger als die Wasserprobe; doch dazu ist sie auch garnicht bestimmt. Sie ist dazu da, um eventuell die Resultate der Wasserprobe in der genannten Richtung zu ergänzen. Sie eignet sich für Chininfabriken, Drogenhandlungen und gröfsere Apotheken, überhaupt da, wo es darum zu thun ist, den genauen Gehalt der Verunreinigung im Chininsulfat zu ermitteln oder die verschiedenen Chininmarken einer genauen vergleichenden Prüfung zu unterziehen.

Anlangend das von Hesse zum Schlufs gefällte Urteil, die Carbodioxydprobe gestatte keine genaue Kontrolle der Resultate der Wasserprobe und letztere gebe zu Differenzen Veranlassung, die gröfser sein können, als die durch offizinelle Probe erhaltene — gern möchte ich wissen, welche Versuche Hesse angestellt hat, welche ihn zu dieser Behauptung berechtigen —, so hat dieses Urteil insoern gar keinen Wert. als Hesse, wie oben gezeigt wurde, die richtige Darstellung der Chininlösungen, das Fundament meiner beiden Proben, nicht beobachtet hat. Trotzdem ist Hesse, wie wir gesehen haben, relativ zu denselben Resultaten gelangt wie ich, sowohl mit der Wasser- als mit der Carbodioxydprobe. Er findet z. B. mit der Wasserprobe, dafs die von ihm angewandten Nebenalkaloidsalze, Cinchonidin- und Hydrochininsulfat, den Titre des schwefelsauren Chinins proportional ihrem Gehalt im letzteren erhöhen — was jedenfalls für die Genauigkeit und rationelle Basis der Methode mehr als alles Andere spricht, — während von einer solchen Proportionalität bei der Ammoniakprobe, als der rationellen Basis entbehrend — sie läfst unter anderen das Chininsulfat nur zum Teil auflösen — garnicht die Rede sein kann. Weller selbst findet z. B., dafs wenn Chininsulfat nur 3 Proz. Cinchonidinsulfat enthält, so beträgt der Titre pro Proz. des letzteren etwa 0,2 c. c., während bei einem Gehalt von 7 bezw. 9,4 Proz. Cinchonidinsulfat die resp. Titres pro

Proz. etwa 0,4 und 0,75 c. c. betragen. Ein Gehalt unter 1,5 bis 2 Proz. Cinchonidinsulfat entzieht sich mit der Ammoniakprobe ganz dem Nachweise[1]). Warum übersieht Hesse diese grofsen Mängel der modifizierten Ammoniakprobe, indem er die Wasserprobe mit der letzteren vergleicht? Auch über manche andere sehr bedeutende Vorzüge der Wasserprobe vor der modifizierten Ammoniakprobe schweigt Hesse, indem er die beiden Proben mit einander vergleicht, so z. B. darüber, dafs die erstere 50 c. c. Filtrat giebt, während die letztere zuweilen kaum 10 c. c. desselben giebt, namentlich bei der Anwendung auf Chininhydrochlorid, daher bei der modifizierten Ammoniakprobe erstens Kontrol-Versuche zuweilen garnicht angestellt werden können, zweitens wegen der bekannten Absorptionskraft des Filtrierpapiers für Chinin und seine Nebenalkaloide schon merkliche Mengen des gelösten Chininsulfats nicht zur Wirkung gelangen. An dieser Stelle sei angeführt, dafs man zur Wasserprobe auch eine halbe Portion der Chininlösung,[2]) also aus 0,9 verwitterten Chininsulfat, darstellen kann. In diesem Fall darf das zu benutzende Filter nur einen Durchmesser von 7 cm haben.

Auch die vorgeschriebenen Kautelen braucht man im Allgemeinen bei der Wasserprobe weniger ängstlich zu beobachten, als bei der modifizierten Ammoniakprobe. So z. B. übt der Umstand, dafs wenn die Chininlösung oder das Wasser, das zum Wiederauflösen des gefüllten Chinins dient, nicht genau 20° C. zeigen, keinen merkbaren Einflufs auf das Resultat aus. Dasselbe erweist sich auch, wenn das Kochen der Chininlösung länger oder kürzer als 5 Minuten gedauert hat, was ja auch Hesse gefunden hat. Dadurch wird der Einwand Weller's[3]), dafs Gemische von Chininsulfat mit den Sulfaten der Nebenalkaloide gegen die Einwirkung des Wassers bei hoher Temperatur sehr empfindlich sind, indem nicht unerhebliche Mengen der freien Basen abgeschieden und dadurch dem Nachweise entzogen werden, — hinfällig, wenigstens ist dieser Einwand nicht zutreffend, wenn das Verhältnis des Chininsulfats zu Wasser, wie vorgeschrieben, 1 : 30 beträgt. Dagegen sind

---

[1]) Separatabdruck II. u. III. a. d. Archiv d. Pharmacie 1887. S. 19.
[2]) A. a. O. S. 610.
[3]) Pharmaz. Zeitung 1896. No. 28.

folgende Kautelen bei der Wasserprobe auf's Genaueste einzuhalten: 1) Die Chininlösung wird nach dem Kochen unter einem kalten Wasserstrahl unter Umschütteln auf 19—20° C. abgekühlt; 2. sie kommt dann auf 1/2 Stunde in ein Wasserbad von 20° C., welche Temperatur während dieser Zeit genau einzuhalten ist[1]). Das Einhalten dieser Temperatur macht ja gar keine Schwierigkeiten, da ja die Zeitdauer im ganzen nur 1/2 Stunde beträgt. Im Winter fügt man dem Wasserbad von Zeit zu Zeit, sobald die Temperatur zu sinken droht, etwas heißes Wasser hinzu, während man im Sommer eventuell etwas Eiswasser von Zeit zu Zeit zuzugießen hat. Auf diese einfache Weise läßt sich die Temperatur sehr genau regulieren; allerdings erfordert das während der 1/2 Stunde ein fest ununterbrochenes Beaufsichtigen. Das Einhalten der Temperatur von 60—65° C. während einer halben Stunde, ferner 15° C. während 2 Stunden, wie sie die modifizierte Ammoniakprobe erfordert, ist jedenfalls viel umständlicher, das Resultat dagegen aus oben angeführten und anderen Gründen[2]) ein mangelhaftes, unzuverlässiges, der angewandten Mühe nicht entsprechendes. (Vergl. hierüber auch die kritischen Bemerkungen in No. 8 der „Süddeutschen Apotheker-Zeitung)". Zum Schluſs sagt Hesse: „Allerdings läßt sich nicht leugnen, daſs nach der Wasserprobe die Menge der Verunreinigung mehr zur Beobachtung gelangt als wie bei der modifizierten Ammoniakprobe, allein für den Apotheker kann die Frage nach der Menge der Verunreinigung garnicht in Betracht kommen, sondern nur, ob das Chininsulfat die vorgeschriebene Probe hält oder nicht hält. Als ob es nur ein Vorzug der Ammoniakprobe wäre, darzuthun, ob das Chininsulfat die Probe hält oder nicht hält! Dieser Vorzug läßt sich, wie wir wissen, durch die Wasserprobe viel sicherer und 3—4 mal schneller erreichen, außerdem gelangt durch sie, wie Hesse selbst gesteht, die Menge der Verunreinigung mehr zur Beobachtung, was für den Apotheker, einem gebildeten Manne, garnicht gleichgiltig sein kann.

Nach dem Dargelegten ist nicht zu verkennen, daſs Hesse in seinem Urteil parteiisch ist; ja, es zeigt sich, wie wir gesehen

---

[1]) Wie während dieser Zeit weiter zu verfahren ist, findet man in der Vorschrift.

[2]) Siehe meine Kritik a. a. O. S. 594.

haben, eine gewisse Tendenz, meine Methode zu verdächtigen; sollte vielleicht der Umstand dazu beigetragen haben, dafs ich in manchen Mustern des von Hesse dargestellten Chininsulfats vermittelst meiner Methode mehr Verunreinigung gefunden habe, als Hesse zugestehen will? Ich glaube fast.

Kiew, den 20. Juli 1896.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

21. Ueber das Dammarharz.

Von G. Glimmann.

(Eingegangen am 8. VIII. 1896.)

Da die bisherigen Arbeiten über das Dammarharz viele Lücken aufweisen, und eine einheitliche Studie über dieses Harz nicht vorliegt, so habe ich es nochmals unternommen, dasselbe einer Untersuchung zu unterziehen.

Ueber die Stammpflanzen des Dammarharzes werden die verschiedensten Angaben gemacht, welche mir sämtlich nicht ganz korrekt erscheinen. Das von mir untersuchte Harz, eine Handelssorte bester Güte aus Batavia, scheint seiner chemischen Zusammensetzung nach keiner Conifere zu entstammen, sondern einer Dipterocarpee oder Burseracee.

Die bekannten Coniferen-Harze bestehen vorwiegend aus Harzsäuren, während das von mir untersuchte Harz zum weitaus gröfsten Teil aus Resenen bestand. Tschirch erwähnt in seinen Indischen Heil- und Nutzpflanzen[1]), gestützt auf Beobachtungen an Ort und Stelle, dafs Dammar das Produkt einer grofsen Anzahl von Bäumen ist, wie z. B. Canariopsis-, Hopea-, Canarium-, Vatica-Arten u. s. w. Will man über die Abstammung dieses Harzes eine Angabe machen, so finde ich die von Tschirch erwähnte am richtigsten. Er sagt: Ein Harz von Dipterocarpeen-, Coniferen- und Burseraceen-Gat-

[1]) Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen S. 129.

tungen, besonders von Hopea, Vatica und Dammaraarten stammend.

Die Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse sind auch nicht übereinstimmend. Nur Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure lösten völlig das von mir untersuchte Harz, während Aether, absoluter und verdünnter Alkohol, Toluol, Aceton, Anilin, Petroläther und Essigsäure nur teilweise lösten. Zur Darstellung eines Reinharzes schlug ich denselben Weg ein, wie er früher schon von Tschirch und Aweng[1]) benutzt worden ist. In einem eigens zu diesem Zweck konstruierten grofsen Soxhlet-Apparat aus Zinkblech wurden Patronen aus Fliefspapier mit Harzpulver gefüllt gebracht und diese mit absolutem Alkohol bis zur völligen Erschöpfung ausgezogen. Der Alkohol wurde wiederholt erneuert, doch löste sich die Hauptmenge des Harzes schon beim ersten Extrahieren. Diese vereinigten Auszüge wurden in destilliertes Wasser gegossen und schied sich ein rein weifser Körper ab, dessen Schmelzpunkt bei 100° lag. Löslich war dieses Reinharz in Aether, absolutem Alkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure; die alkoholische Lösung zeigte schwach saure Eigenschaften. In der Fällungsflüssigkeit befand sich ein Bitterstoff.

Die völlige Erschöpfung des Harzes im Soxhlet-Apparat nahm ungefähr 6 Monate in Anspruch, 33 Proz. des Harzes erwiesen sich als unlöslich und hinterblieben als grau-weifse bimsteinähnliche Masse.

Durch trockene Destillation des Reinharzes wurden Kohlenwasserstoffe erhalten, die durch Fraktion sich nicht einengen liefsen. Die trockene Destillation des Reinharzes ergab ein Produkt, in dem sich phenolartige Körper nachweisen liefsen. Das ätherische Oel, gewonnen durch Destillation des Reinharzes mit Wasserdämpfen, war nur in geringer Menge vorhanden, es hatte pfefferähnlichen Geruch, hellgelbe Farbe und siedete bei 82°. Durch Einwirkung von Schwefelsäure färbte sich das Oel schön rot.

Die Prüfung des Harzes auf Aldehyde nach Tschirch und Lüdy[1]) war erfolglos.

---

[1]) Tschirch und Aweng, Archiv d. Ph. 1894. S. 664.
[1]) Arch. d. Pharm. 1893. S. 52.

In dem mit Alkohol extrahierten Harzanteile konnte eine Säure nachgewiesen werden. Die, der Tschirch'schen Terminologie folgend, da sie eine Resinolsäure ist, Dammarolsäure genannt wurde,

Die Dammarolsäure, welche sich frei im Harz fand, wurde in der Weise gewonnen, dafs eine ätherische Reinharzlösung mit Kalilauge 1 : 1000 geschüttelt wurde, und die völlig klare Lauge alsdann mit Salzsäure gefällt wurde. Das Behandeln der ätherischen Harzlösung mit Lauge wurde solange fortgesetzt, bis letztere keine Fällung mehr durch Säure ergab.

Das Produkt der Fällung wurde gut ausgewaschen, und zeigte sich nach dem Trocknen als ein reiner, aschefreier Körper, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Anilin, Phenol, Schwefelsäure, Essigsäure und Schwefelkohlenstoff. Petroläther löste nur schwierig.

Durch häufiges Lösen in Alkohol und Fällen gelang es die Säure ganz rein zu erhalten; aus der alkoholischen Lösung schieden sich nach längerer Zeit Sphärite ab, die mit der Zeit wuchsen, also den Charakter krystallinischer Bildungen besafsen. Die Elementaranalysen der Säure ergaben folgende Resultate:

0,1640 Substanz ergab	0,4600 CO_2	und	0,1346 H_2O
0,1230 „ „	0,3450 „	„	0,1030 „
0,1390 „ „	0,3890 „	„	0,1160 „
0,1050 „ „	0,2940 „	„	0,0878 „

Berechnet für die Formel $C_{56}H_{80}O_8$

Berechnet	Gefunden
C = 76,36	76,54 — 76,49 — 76,31 — 76,36
H = 9,09	9,11 — 9,30 — 9,27 — 9,29

Durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Pottaschelösung, stellte ich das Kaliumsalz dar, welches 7,88 — 7,86 — 7,85 — 7,81 Proz. K. enthält, die Formel $C_{56}H_{78}K_2O_8$ verlangt: K = 8,15 Proz.

Das Kupfersalz, aus dem Kaliumsalz durch Fällen mit Kupferchlorid in alkoholischer Lösung, erhalten, ergab 6,6 — 6,13 — 6,8 Proz. Kupfer, die Formel $C_{56}H_{78}CuO_8$ verlangt: Cu = 6,68 Proz.

Die Titration der Säure mit Normalkali, behufs Feststellung ihrer Basicität, ergab 8,5 Proz. K. Die Formel $C_{56}H_{78}K_2O_8$ verlangt 8,15 Proz. K.

Die Acetylierung der Dammarolsäure wurde im geschlossenen Rohr vorgenommen, und wurden durch Elementaranalyse folgende Resultate erhalten:

0,1310 Substanz gaben	0,3624 CO^2	und	0,1050	H_2O
0,1060 „ „	0,2950 „	„	0,0862	„
0,1301 „ „	0,3590 „	„	0,1070	„
0,1540 „ „	0,4260 „	„	0,1330	„

Berechnet für die Formel $C_{56}H_{79}O_8(CH_3CO)$

75,48 C	75,54 — 75,87 — 75,26 — 75,44
8,88 H_2O	8,90 — 8,93 — 9,14 — 8,95

Eine vorgenommene Benzoylierung der Säure war ebenfalls erfolgreich, und folgen hier die Ergebnisse der Verbrennung dieses Körpers.

0,1194 Substanz ergab	0,3320 CO_2	und	0,0876	H_2O
0,0904 „ „	0,2536 „	„	0,0701	„
0,1210 „ „	0,3405 „	„	0,0923	„

Berechnet für die Formel $C_{56}H_{79}O_8(C_6H_5CO)$

C = 76,82	76,59 — 76,50 — 76,74
H = 8,53	8,46 — 8,61 — 8,47

Sowohl durch Acetylierung, wie auch durch Benzoylierung der Dammarolsäure wurde die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe festgestellt, und folgt die Säure hierin der Theorie Tschirch's, dafs die Harzsäuren Oxysäuren sind.

Die Formel der Dammarolsäure ist demnach:

$$C_{54}H_{77}O_8(OH)(COOH)_2$$

Aus den Analysen der Salze läfst sich schliefsen, dafs die Dammarolsäure zwei Carboxylgruppen enthält, und hierin der Trachylolsäure folgt, mit der sie überhaupt nahe verwandt zu sein scheint.

Konzentrierte Salpetersäure verursachte keine Nitrierung der Säure, sondern oxydierte dieselbe. Schmelzendes Kali wirkte so gut wie gar nicht auf sie ein. Methoxylgruppen liefsen sich nicht abspalten.

Die ätherische Lösung des Reinharzes hinterließ nach Entfernung sämtlicher Säure und Verdunstung des Aethers einen Körper, der sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff leicht löste. Die alkoholische Lösung zeigte keine saure Eigenschaft, und lag der Schmelzpunkt bei 65°. Sowohl gegen Natronlauge, wie auch gegen Essigsäureanhydrid, Hydroxylamin und schmelzendes Kali erwies sich dieser Harzanteil resistent, Salpeter-

säure oxydierte denselben. Aus diesem indifferenten Verhalten ergab sich, dafs ein Resen vorlag, und stellt dieses ²/₈ des Harzes dar. Die Formel $C_{11} H_{17} O$ für das α-Dammar-Resen ergab sich aus folgenden Elementaranalysen:

0,103 Subst. 0,3025 CO_2 und 0,0950 H_2O
0,110 „ 0,3260 „ „ 0,1030 „
0,101 „ 0,2963 „ „ 0,0923 „

Berechnet:	Gefunden:
C = 80	80,05 — 80,00 — 80,00
H = 10,3	10,20 — 10,40 — 10,15

Eine Sulfonierung des Resens war von Erfolg begleitet.

Nach dem Erschöpfen der Patronen im Soxhlet mit absolutem Alkohol, hinterblieb ein grauer Körper, welcher sich nur in Chloroform löste. Gereinigt und aschefrei lieferte er folgende analytischen Resultate:

0,1180 Subst. 0,3660 CO_2 und 0,1260 H_2O
0,1072 „ 0,3320 „ „ 0,1140 „

Berechnet für die Formel $C_{31} H_{52} O$:	Gefunden:
C = 84,54	84,59 — 84,46
H = 11,90	11,75 — 11,80

In seinem Verhalten zeigte sich der Körper ebenfalls als Resen, und wurde zum Unterschiede von dem vorhin erwähnten Resene, welches den Namen α-Dammar-Resen erhielt, mit β-Dammar-Resen bezeichnet. Der Schmelzpunkt lag bei 200°.

Das von mir untersuchte Dammarharz setzte also sich wie folgt zusammen:

Dammarolsäure ($C_{56} H_{80} O_8$)	23,0 Proz.
Wasser	2,5 „
Asche	3,5 „
Unreinigkeiten	8,0 „
α-Dammar-Resen, alkohollöslich	40,0 „
β-Dammar-Resen, alkoholunlöslich, löslich in Chloroform	22,5 „
Verlust (äther. Oel, Bitterstoff)	0,5 „
	100,0 Proz.

Eine ausführliche Arbeit über den vorliegenden Gegenstand, in der auch die Litteratur eingehend berücksichtigt wird, erscheint gesondert im Druck.

Mitteilungen aus dem chem. pharm. Institut der Universität Halle.

Von O. Doebner.

1. Ueber das Guajakharz.

Von O. Doebner und E. Lücker.[1])

(Eingegangen den 22. IX. 1896.)

Das Guajakharz — *Resina Guajaci* — ist in dem dunkelbraunen Kernholz von *Guajacum officinale* L., einem in Westindien heimischen, immergrünen Baume aus der Familie der Zypophyllen in einer Menge von ungefähr 25 Proz. enthalten. Es fliesst teils freiwillig oder in Folge von Einschnitten in den Stamm des Baumes aus, gröfstenteils wird es, besonders auf der Insel Gonave, gegenüber Port-au-Prince, durch Schwelung der mit Einschnitten versehenen Stämme gewonnen. *(Resina G. naturalis.)* Auch durch Alkohol läfst es sich dem Holze entziehen. *(Resina e ligno alcohole extracta).* Eine verwandte Spezies, *Guajacum sanctum* L. scheint weniger Harz zu liefern.

Das durch seine Härte und sein hohes spezifisches Gewicht ausgezeichnete Guajakholz wurde von den Spaniern im Beginn des 16. Jahrhunderts nach Europa gebracht und seine medizinische Verwendung gegen Syphilis, den *„morbus gallicus"*, welche die Spanier von den Eingeborenen St. Domingos kennen gelernt hatten, wurde von dem kaiserlichen Leibarzt Nicolaus Poll[2]) 1517, ferner 1518 von dem Salzburger Arzt Leonhard Schmaus[3]) empfohlen. Im Jahre 1519 erschien sodann die interessante Schrift Ulrich's von Hutten[4]) über das Guajakholz und seine Anwendung gegen Lues. Der hervorragende Pharmakognost Valerius Cordus beschreibt 1540[5]) eingehend die Eigenschaften des Holzes. Das Harz, welchem die Wirkungen der Droge vorzugsweise zuzuschreiben

---

[1]) Vergl. Ed. Lücker, Inaugural-Dissertation, Rostock 1892.

[2]) Nicolai Poll de Cura morbi gallici per lignum Guajacanum libellus 1517.

[3]) Leonardi Schmai. De morbo gallico tractatus. Salisburgi 1518.

[4]) Ulrichi de Hutten, Eq. de Guajaci medicina et morbo gallico liber unus. Moguntiae 1519.

[5]) Valerius Cordus, Historiae stirpium; vergl. Dispensatorium Cordi, III. Auflage, Nürnberg 1598.

sind, wird in der Londoner Pharmakopoea von 1677 aufgeführt und wir finden die Droge — *Lignum Guajaci* — auch wieder in der der dritten Auflage der *Pharmakopoea germanica*. Nachdem die Bedeutung des Guajaks für die Behandlung der Lues Jahrhunderte lang durch die Quecksilber-Therapie völlig in den Hintergrund getreten war, hat in neuester Zeit E. Riecke[1]) die Heilwirkung desselben wieder unzweifelhaft festgestellt.

Das Guajakholz erscheint im Handel in Stücken von verschiedener Form und Gröfse. Dieselben sind infolge einer leichten graugrünlichen Bestäubung undurchsichtig, im Innern gelb bis rotbraun. Das Harz ist sehr spröde und hat einen glasglänzenden, muscheligen Bruch. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, nur teilweise in Aether. Auch wässerige Aetzalkalien lösen es auf. Konz. Schwefelsäure löst es mit roter Farbe, die durch Zusatz von Wasser aufgehoben wird. Das pulverisierte Harz ist weifs, wird aber bei Einwirkung der Luft allmählig grün resp. blau. Besonders charakteristisch ist die prächtige Blaufärbung, welche die alkoholische Lösung des Harzes unter dem Einflufs von Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, Chromsäure, salpetrige Säure, Chlor und namentlich Ozon liefert.

Das Guajakharz ist seit Beginn dieses Jahrhunderts Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen, unter welchen die älteren von Unverdorben, Buchner, Trommsdorff, spätere von Thierry, Pelletier und Deville, namentlich aber diejenigen von Völkel, Hlasiwetz und seinen Mitarbeitern Gilm und Barth, Hadelich, Schaer, Schönbein, Bötsch und Zeisel hervorzuheben sind. Die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser Arbeiten mögen in Kürze mitgeteilt werden.

Nachdem Buchner und Trommsdorff bereits beobachtet hatten, dafs das Guajakharz eine Mischung mehrerer Körper von mehr oder weniger ausgesprochenem Säurecharakter sei, wurde von Hlasiwetz[2]) im Jahre 1859 die krystallinische Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$ aus demselben isoliert und näher untersucht. 1862 isolierte Hadelich[3]) die amorphe Guajakonsäure, der er die Formel $C_{19}H_{20}O_5$ gab und das sogenannte β-Harz, dessen Zusammensetzung indefs nicht sicher festgestellt wurde.

[1]) E. Riecke, Die Syphilis und der Guajak. Inaugural-Diss. Halle a. S. 1895.

[2]) Hlasiwetz, Liebig's Annalen, Bd. 112, 182; Bd. 119, 266 Bd. 130, 346.

[3]) Hadelich, Journ. pr. Chem. 87, 321.

In minimaler Menge beobachtete Thierry die Guajaksäure und Hadelich das Guajakgelb, welche indeſs nicht näher untersucht sind.

Durch Schmelzen des Harzes, wie auch der Guajakharzsäure mit Kalihydrat wurde von Hlasiwetz und Barth[1]) Protocatechusäure $C_6H_3 \langle {(OH)_2 \atop COOH}$ neben flüchtigen Fettsäuren erhalten.

Durch trockene Destillation des Guajakharzes wurden bereits 1826 von Unverdorben[2]) zwei ölige Körper erhalten, von denen der leichtere als Guajacen, der schwerere als Guajakbrandsäure von ihm bezeichnet wurde. Der erstere, dessen Zusammensetzung C_5H_8O von Deville[3]) festgestellt und welcher dann von Völckel[4]) Guajol genannt wurde, ist, wie Herzig[5]) nachwies, identisch mit dem von Lieben und Zeisel[6]) aus Propionaldehyd und Acetaldehyd synthetisch dargestellten Tiglinaldehyd $\overset{CH_3}{\dot{C}H} = \overset{CH_3}{\dot{C}}-CHO$ (Dimethylacroleïn.)

Das andere Destillationsprodukt des Guajakharzes, die Guajakbrandsäure Unverdorbens, welches dann von Sobrero[7]) als Pyroguajaksäure, von Pelletier und Deville[8]) als Guajacylhydrür bezeichnet und von letzterem als nach der Formel $C_7H_8O_2$ zusammengesetzt erkannt wurde, erhielt von Völckel[9]) den Namen Guajakol und wurde von Gorup-Besanez[10]) als der Monomethyläther des Brenzcatechins $C_6H_4 \langle {OCH_3 \atop OH}$ erkannt. . Hlasiwetz und Nachbaur[11]) zeigten, daſs neben Guajakol noch das homologe Kreosol $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OCH_3 \\ OH \end{cases}$, als Destillationsprodukt des Guajakharzes entsteht, sowie ferner das schon von Pelletier und Deville[12]) beobachtete, krystallinische Pyroguajacin $C_{19}H_{22}O_3$, welchem nach neueren Analysen Wieser[13]) die Formel $C_{18}H_{18}O_3$ giebt.

---

1) Hlasiwetz und Barth, Liebig's Annalen, Bd. 130, 346.
2) Unverdorben, Poggendorffs Annalen, Bd. 7, 316.
3) Deville, Journ. für prakt. Chem., Bd. 33, 316.
4) Völckel, Liebigs Annalen, Bd. 89, 348.
5) Herzig, Wiener Monatshefte für Chem. 1882, 118.
6) Lieben und Zeisel, Ber. chem. Ges., Bd. 14, 932.
7) Sobrero, Liedigs Annal. Bd. 48, 19.
8) Pelletier und Deville, l. c.
9) Völckel, Liebigs Annalen, Bd. 89, 345.
10) Gorup-Besanez, Liebigs Annalen, Bd. 143, 166; Bd. 147, 247.
11) Hlasiwetz und Nachbaur, Liebigs Annalen, Bd. 106, 339; 106, 382, 119, 277.
12) Pelletier und Deville, Liebigs Annalen, Bd. 52, 402.
13) Wieser, Wiener Monatshefte 1, 595.

Durch trockene Destillation des Guajakharzes mit Zinkstaub erhielt ferner Bötsch[1]) Kreosol, Toluol, Meta- und Paraxylol, wenig Pseudocumol und einen krystallinischen Kohlenwasserstoff C_{12} H_{12}, das Guajen.

Zusammensetzung des Harzes.

Versuche von E. Lücker.

Für die Zusammensetzung des Harzes kommen zunächst in Betracht der in Alkohol lösliche Teil — Extrakt — und der in Alkohol unlösliche — die Remanenz.

Letztere besteht aus Holz- und Korktheilen, Gummi und einem amorphen Körper, der von Alkalien aufgenommen und von Säuren wieder gefällt wird, sich aber im Gegensatz zu anderen Stoffen in Alkohol und Aether schwer löst. Durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser gewinnt man aus manchen Harzproben einen stickstoffhaltigen Körper, der durch Pikrinsäure, Jodjodkalium, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid und Gerbsäure gefällt wird. Derselbe besitzt demnach alkaloidischen Charakter.[2])

Schliefslich enthält die Remanenz anorganische Salze.

Diese bestehen aus Verbindungen des Kaliums, Calciums, Eisens mit Kohlensäure, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Kieselsäure.

Das Extrakt dagegen enthält hauptsächlich Guajakharzsäure, Guajaconsäure und β-Harz (Guajacinsäure).

Das Mengenverhältnis zwischen Extrakt und Remanenz einerseits, zwischen den einzelnen Säuren andererseits, ist je nach der Qualität des Harzes ein sehr wechselndes[3]). Ebenso weisen die Aschenbestimmungen des Harzes wechselnde Verhältnisse auf, die auf den Gehalt an Remanenz zurückgeführt werden müssen.

Die Bestimmungen verschiedener Harzsorten gaben folgendes Resultat:

I. Extrakt:

	I.	II.	Mittel.
Probe a	74,92	75,14	75,03
„ b	98,00	97,95	97,97
„ c	93,48	93,33	93,40
„ d	75,37	75,47	75,42
„ e	82,98	82,86	82,92
„ f	76,94	77,12	77,08
„ g	78,64	78,52	78,58

[1]) Bötsch, Wien. Monatsh. 1880, 615.

[2]) Dieser stickstoffhaltige Bestandteil konnte in verschiedenen Proben des Harzes nicht nachgewiesen werden.

[3]) Man vergl. a) Rabenau, Am. Journ of Ph. 1888, 12; b) Ward, Jahresber. Ph. u. Toxil. 1887, 180.

II. Remanenz:

	I.	II.	Mittel.
Probe a	25,08	24,86	24,96
„ b	2,0	2,05	2,03
„ c	6,52	6,67	6,59
„ d	24,63	24,53	24,58
„ e	17,02	17,14	17,08
„ f	23,06	22,88	22,97
„ g	21,36	21,48	21,42

III. Asche:

	I.	II.	Mittel.
Probe a	2,08	2,12	2,10
„ b	0,28	0,31	0,295
„ c	1,16	1,34	1,25
„ d	3,46	3,55	3,50
„ e	1,96	2,09	2,02

Die bisher bekannte Methode der Trennung der drei alkohollöslichen Hauptbestandteile des Guajakharzes beruht darauf, dafs aus der alkoholischen Lösung des Gemisches derselben die Guajakharzsäure als Kaliumsalz durch alkoholische Kalilauge ausgefällt wird, während die Kaliumsalze der Guajakonsäure und Guajacinsäure (β-Harz Hadelich's) in Alkohol löslich sind. Nach dem Verdampfen des Alkohols werden letztere beiden durch Salzsäure aus der wässrigen alkalischen Lösung gefällt, sodann durch Aether von einander getrennt, in welchem die Guajakonsäure löslich, die Guajacinsäure unlöslich ist.

Nach diesem Trennungsverfahren, welches allerdings auf quantitative Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, da Verluste unvermeidlich sind, wurden in einem von Gehe bezogenen Harze in 100 Teilen folgende Prozentmengen der Hauptbestandteile gefunden:

in Alkohol löslicher Teil (Extrakt)	Guajakharzsäure	11,15 Teile
	Guajakonsäure	50,00 „
	Guajacinsäure (β-Harz)	11,75 „
in Alkohol unlöslicher Teil	Remanenz hiervon Asche 2,10 Teile, Gummi 9,64 „	24,96 „
	Verlust	2,14 „
		100,00 Teile.

Zum Vergleiche sei eine Analyse des Harzes von Hadelich[1]) beigefügt:

[1]) Journ. Pract. Chem. 87, 321.

Hadelich fand:

Guajakharzsäure	10,50
Guajakonsäure	70,3
β-Harz	9,8
Gummi	5,7
Holzteile	2,57
In Wasser unlösl.:	
fixe Bestanteile	0,79
Guajaksäure, Farbstoff und Verlust	2.33
	99,99

Trockene Destillation des Guajakharzes.

Zur trocknen Destillation des Harzes wurden 400 g angewandt die über freiem Feuer auf einem Gasofen erhitzt wurden. Im Hals der Retorte condensierte sich der gröfste Teil des Pyroguajacins, die übrigen Destillationsprodukte wurden, nachdem sie einen Kühler passiert hatten, in Vorlagen aufgefangen, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung durch Chlorcalcium getrocknet, sodann fraktioniert. In Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen wurden erhalten etwa 20 g Tiglinaldehyd (Siedepunkt 117 °), 100 g einer Mischung von Guajakol (Siedepunkt 205 °) und Kreosol (Siedepunkt 220 °) und 10 gr. Pyroguajacin, aufserdem noch bis gegen 300 siedende Oele von kreosotartigem Geruch.

Die Phenol-artigen Hauptbestandteile des Guajakharzes.

I. Guajakharzsäure.

Zur Darstellung der Guajakharzsäure wurde die Vorschrift von Hlasiwetz[1]) befolgt: Eine syrupdicke alkoholische Lösung von 1 Teil des Harzes wurde mit einer warmen, konzentrierten weingeistigen Lösung von $^1/_2$ Teil Aetzkali versetzt, nach 24 Stunden der Krystallbrei von guajakharzsaurem Kalium abgeprefst, der Niederschlag durch wiederholtes Anreiben mit Alkohol und Abpressen und wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist gereinigt, sodann mit Salzsäure zerlegt. Aus $1^1/_2$ kg Guajakharz wurden 165 g Guajakharzsäure gewonnen.

1) Hlasiwetz, Liebig's Annal. d. Chem. Bd. 112 S. 182; ibid. Bd. 119 S. 206; ibid. Bd. 130 S. 346.

Zum Umkrystallisieren der Guajakharzsäure eignet sich besonders gut Auflösen in heifsem Eisessig und Zusatz heifsen Wassers bis zur bleibenden Trübung. Die Guajakharzsäure ist in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hlasiwetz[1]) unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Essigäther. Die ganz reine Säure bildet weifse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 86° (nach Hlasiwetz[1]) schmilzt sie bei 75—80°) und ist von einem schwachen vanilleartigen Geruch. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine unbeständige grüne Färbung. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit schwach gelber Farbe. In wässerigen Aetzalkalien löst sie sich auf, nicht dagegen in Alkalikarbonaten. Es geht daraus hervor, dafs sie phenolartigen Charakters ist, dafs sie keine freie Karboxylgruppe, sondern nur Hydroxylgruppen enthalten kann.

Hlasiwetz hat aus seinen Analysen die Zusammensetzung $C_{20}H_{26}O_4$ gefolgert. — Da die Säure leicht etwas hygroskopische Feuchtigkeit zurückhält, wurde die bei 100° getrocknete Substanz analysiert. Die Analysen stimmen besser zur Formel $C_{20}H_{24}O_4$ als zu $C_{20}H_{26}O_4$.

I. 0,2292 Substanz lieferten 0,1570 H_2O u. 0,6130 CO_2
II. 0,2058 „ „ 0,1380 H_2O u. 0,5506 CO_2
III. 0,2654 „ „ 0,1810 H_2O u. 0,7092 CO_2
IV. 0,2248 „ „ 0,1560 H_2O u. 0,6042 CO_2

	berechnet für: $C_{20}H_{26}O_4$ (Hlasiwetz)	berechnet für: $C_{20}H_{24}O_4$
C	72,72	73,17
H	7,87	7,31

gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	72,94	72,96	72,87	73,26
H	7,59	7,14	7,57	7,69

Monobenzoyl-Guajakharzsäure.

Um die Zahl der freien Hydroxylgruppen in der Guajakharzsäure festzustellen, war es von Wichtigkeit, zu ermitteln, wieviel Benzoylgruppen dieselbe aufzunehmen vermag. Man erhält die Benzoyl-Verbindung leicht durch Schütteln der alkalischen Lösung der

[1]) Hlasiwetz, l. c.

Säure mit überschüssigem Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode. Nach etwa 10 Minuten heftigen Schüttelns erhält man einen amorphen Niederschlag, der gut ausgewaschen und getrocknet aus Schwefelkohlenstoff oder noch besser aus einer heifsen Mischung von Eisessig und Aceton durch Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung krystallinisch erhalten wird. Die Krystalle schmelzen bei 131°, sind fast farblos, unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigäther. Konz. Schwefelsäure färbt sie rot unter Zersetzung. Die Analyse gab folgende Werte:

I.	0,3066 Substanz	gaben	0,1758 H_2O u.	0,8458 CO_2
II.	0,2484	„	0,1411 H_2O u.	0,6826 CO_2
III.	0,3486	„	0,1970 H_2O u.	0,9572 CO_2

	berechnet für: $C_{20}H_{23}O_4(C_7H_5O)$	berechnet für: $C_{20}H_{22}O_4(C_7H_5O)_2$
C	75,00	76,11
H	6,48	5,97

gefunden:

	I.	II.	III.
C	75,21	74,97	74,87
H	6,36	6,32	6,27

Diese Zahlen stimmen am besten auf die Formel einer Monobenzoyl-Guajakharzsäure $C_{20}H_{23}O_4(C_7H_5O)$. Es deutet die Bildung einer Monobenzoylverbindung auf das Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe in der Guajakharzsäure hin.

Nachdem Hlasiwetz nachgewiesen hat, dafs die Guajakharzsäure neutrale und saure Alkalisalze liefert, denen er die Formel $C_{20}H_{24}K_2O_4 + 2H_2O$ und $C_{20}H_{25}KO_4 + H_2O$ giebt, so dürfte nur das eine Metallatom in eine Phenolhydroxylgruppe eingetreten sein. Die Thatsache, dafs schon durch Kochen mit Weingeist das neutrale Salz unter Abscheidung von Alkali in das saure Salz übergeht, deutet schon darauf hin, dafs das eine Metallatom schwächer gebunden ist.

Die Versuche, durch Spaltung der Guajakharzsäure mittels Chlormethyl im Rohr bei 140° definierbare Produkte zu erhalten, ergaben, wie schon Herzig[1]) fand, neben Chlormethyl einen bei 185° schmelzenden, krystallinischen Körper, dessen geringe Menge zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte.

[1]) Herzig. l. c.

Bei der trocknen Destillation der Guajakharzsäure erhielt Hlasiwetz Guajakol und Pyroguajacin, während er Guajol (Tiglinaldehyd) nicht beobachtete. Diese Beobachtungen können dahin ergänzt werden, daß nach unseren Versuchen außer Guajakol und Pyroguajacin auch Tiglinaldehyd auftritt. Zur Destillation wurden 5 g Guajakharzsäure verwandt; es entwickelte sich Kohlensäure und die gut gekühlten Dämpfe kondensierten sich, indem sie zuerst den Geruch des Tiglinaldehyds, dann den des Guajakols zeigten, zu einem Oel. Da dessen geringe Menge zur Fraktionierung nicht genügte, wurde es in Alkohol gelöst, und die eine Hälfte mit einige Tropfen Phenylhydrazin erwärmt. Es bildete sich das Phenylhydrazid des Tiglinaldehyds, Nadeln vom Schmelzpunkt 230 bis 233°, die sich allmälig bräunen. Die andere Hälfte lieferte die Reaktionen des Guajakols mit Silberlösung, sowie Eisenchlorid. Durch Zusatz von Wasser zu einer Probe der alkoholischen Lösung fiel ein Krystallmehl vom Schmelzpunkt 179° aus, das sich als Pyroguajacin erwies.

II. Guajakonsäure.

Diese von Hadelich aus dem Guajakharz 1862 zuerst isolierte Säure wurde nach dem von diesem Chemiker beschriebenen Verfahren mit geringen Modifikationen dargestellt.

Die nach Abscheidung des guajakharzsauren Kaliums aus der alkoholischen Lösung des Harzes nach Hlasiwetz erhaltene alkalische Mutterlauge wurde durch Zusatz absoluten Alkohols noch von kleinen Mengen jenes Salzes befreit, welche abfiltriert wurden. Sodann wurde der Alkohol aus der Mutterlauge verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, durch Essigsäure die Harzsäuren — Guajakonsäure und Guajacinsäure — abgeschieden. Letztere wurden abfiltriert, unter Zusatz von Seesand völlig getrocknet, fein gerieben und am Rückflußkühler mit Aether extrahiert. Die Extraktion wurde so lange fortgesetzt, bis Aether nichts mehr aus dem Rückstand aufnahm, also der Aether-Verdunstungs-Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure keine Rotfärbung mehr zeigte.

Aus dem Aether-Auszug wurde durch Abdestillieren des Aethers die Guajakonsäure gewonnen, während die Guajacinsäure (β-Harz), weil in Aether unlöslich, im Rückstand blieb. Aus $1^1/_2$ Kilo des Harzes wurden 700 g Guajakonsäure erhalten.

Die Angaben von Hadelich über die Eigenschaften der Guajakonsäure konnten in den wesentlichsten Punkten bestätigt werden. Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol, leichter in heifsem.

Die Säure wird am besten durch wiederholtes Lösen in heifsem Eisessig oder Alkohol und Eingiefsen dieser Lösung in Wasser gereinigt. Man erhält sie so als weifses amorphes Pulver, welches, bei 100° getrocknet, kein Krystallwasser abgiebt und dann den Schmelzpunkt 74—76° zeigt.

Die Analysen differieren namentlich im Wasserstoffgehalt etwas von denen Hadelich's, was nicht überraschen kann, wenn man berücksichtigt, dafs die von Hadelich analysierte Säure nach dessen Angaben 0,8 Proz. Stickstoff enthielt. Die Analysen entsprechen am besten der Formel $C_{20}H_{24}O_5$.

I. 0,3236 Substanz lieferten 0,2054 H_2O u. 0,8282 CO_2
II. 0,2544 „ „ 0,1566 H_2O u. 0,6486 CO_2
III. 0,3152 „ „ 0,1924 H_2O u. 0,8108 CO_2

berechn. für:	berechn. für:	gefunden:		
$C_{19}H_{20}O_5$ (Hadelich)	$C_{20}H_{24}O_5$	I	II	III
C 69,51	69,76	69,58	69,49	70,14
H 6,09	6,97	7,04	6,83	6,79

Die Guajakonsäure löst sich im Gegensatz zur Guajakharzsäure leicht in wässerigen und alkoholischen Aetzalkalien, wird indefs durch Kohlensäure aus diesen Lösungen gefällt. In Alkalicarbonaten ist sie in der Kälte unlöslich, beim Kochen schwer löslich. Dies Verhalten zeigt, dafs die Guajakonsäure keine freie Carboxylgruppe enthält, sondern den Charakter eines Phenols besitzt. Aus den neutralen Lösungen in Alkalien werden durch Chlorbaryum, Bleinitrat, Kupfersulfat, amorphe Niederschläge gefällt. Weder die Niederschläge der amorphen Alkalisalze noch der genannten Salze gaben bei der Analyse konstante Werthe.

Die Analysen der Benzoyl-Verbindung und Acetyl-Verbindung der Guajakonsäure sprechen dafür, dafs dieselbe zwei freie Phenol-Hydroxyle enthält.

Dibenzoyl-Guajakonsäure.

Zur Darstellung der Benzoylverbindung löfst man Guajakonsäure mit Natronlauge und schüttelt bei stark alkalischer Reaktion

mit einem Ueberschufs von Benzoylchlorid. Bei einiger Kühlung entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag, der durch Auflösung in Eisessig und Ausfällung mit Wasser in fast weifser, käsiger Form erhalten wird und bei Befeuchtung mit Alkohol und längerem Stehen krystallinischen Habitus annimmt.

Leider gelang es nicht, gröfsere Mengen krystallinisch zu er-erhalten.

Der Körper wurde bis zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet. Er ist unlöslich in Wasser und kalten wässrigen Alkalien, erst bei längerem Kochen damit läfst sich im Filtrat Benzoësäure nachweisen, er löst sich ziemlich schwer in Alkohol, etwas leichter in Aether, leicht in Eisessig, auch in Chloroform und Toluol. Silbernitrat wird weder in der Kälte noch in der Wärme reduziert. Der Schmelzpunkt wurde bei 81—83° gefunden.

Chromsäure oxydiert die Benzoylverbindung in eisessigsaurer Lösung. Durch gelindere Oxydationsmittel wird sie nicht angegriffen. Konz. Schwefelsäure zersetzt sie unter Rotfärbung. Die Analysen lieferten Zahlen, welche für eine Dibenzoylverbindung von der Formel

$C_{20} H_{22} O_5 (C_7 H_5 O)_2$ sprechen.

I. 0,3664 Substanz	gaben	0,1970 H_2O u.	0,9886 CO_2
II. 0,1838	„	0,1010 H_2O u.	0,4974 CO_2
III. 0,3376	„	0,1736 H_2O u.	0,9142 CO_2

	berechn. für: $C_{20} H_{23} O_5 (C_7 H_5 O)$	berechn. für: $C_{20} H_{22} O_5 (C_7 H_5 O)_2$.
C	72,32	73,91
H	6,25	5,79

gefunden:

I.	II.	III.
73,85	73,75	73,84
5,97	6,09	5,71

Diacetylguajakonsäure.

Kocht man Guajakonsäure mit Essigsäureanhydrid einige Stunden im Rückflufskühler, so scheidet sich nach Zusatz von Wasser zu der erkalteten Flüssigkeit ein brauner, amorpher Körper ab, der durch Lösung in Eisessig und Eingiefsen in viel kaltes Wasser fast weifs und fein verteilt ausgeschieden wird.

Derselbe ist unlöslich in Wasser und kalter Natronlauge, löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol und Chloroform.

In eisessigsaurer Lösung wird der Körper von Permanganat und Chromsäure oxydiert. Konz. Schwefelsäure färbt die Verbindung rot.

Der Schmelzpunkt liegt bei 61—63°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen, welche für die Gegenwart von zwei Acetylgruppen im Molekül sprechen.

I. 0,2598 Substanz lieferten 0,1490 H_2O u. 0,6396 CO_2
II. 0,2668 „ „ 0,1548 H_2O u. 0,6554 CO_2

berechn. für: $C_{20}H_{22}O_5(C_2H_2O)$	berechn. für: $C_{20}H_{22}O_5(C_2H_2O)_2$
C 68,39	67,28
H 6,70	6,54

gefunden:

I.	II.
67,12	66,98
6,37	6,44

Die Guajakonsäure löst sich in konz. Schwefelsäure mit charakteristischer, blutroter Farbe. Sie ist ferner, wie schon oben erwähnt, der Träger der bekannten Bläuung der Guajakharzlösung unter dem Einfluſs von oxydierenden Agentien, insbesondere von Ozon. Die Untersuchungen über die Bedingungen der Blaubildung und über die Zusammensetzung des Blaus und die bei denselben erzielten Resultate werden in einem späteren Teil dieser Abhandlung mitgeteilt.

Produkte der trocknen Destillation der Guajakonsäure.

Die Produkte der trocknen Destillation der Guajakonsäure sind vorher noch nicht untersucht worden.

100,0 Guajakonsäure wurden in einer tubulierten Retorte mit vorgelegtem Kühler langsam erhitzt.

Die Säure schmilzt zu einer rotbraunen Flüssigkeit und kommt bei lebhafter Kohlensäureentwickelung in ruhiges Kochen.

Gleichzeitig entwickelt sich ein brennbares Gas, das als Methan sich zu erkennen gab. Anfangs geht ein leichtes, hellgelbes Oel von durchdringendem bittermandelölartigem Geruch über, bei höherer Temperatur ein dickflüssigeres, dunkleres Oel von kreosotartigem Geruch, schlieſslich entstand im Retortenhals ein dunkel-

Doebner, Ber. chem. Ges. XXVII (1894), S. 2023.

gefärbter krystallinischer Körper; zugleich findet unter Bildung weißer Dämpfe und unter Wasser-Abspaltung tiefere Zersetzung statt. In der Retorte bleibt eine poröse glänzende Kohle zurück. Die Menge des rohen Destillats betrug 36 g.

Durch Fraktionierung ließ sich das Destillat zerlegen in 5 g Tiglinaldehyd

$$\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CH— & C—CHO \end{matrix}$$ (Siedepunkt 117°),

8 g Guajakol $C_6H_4\begin{matrix}—OCH_3 \\ \diagdown OH\end{matrix}$ (Siedepunkt 202°) und 4 g Pyroguajacin.

Der in der Fraktion 115—120° enthaltene Tiglinaldehyd wurde durch das Verhalten gegen Phenylhydrazin, sowie gegen β-Naphtylamin und Brenztraubensäure identifiziert. In alkoholischer Lösung mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin vermischt lieferte das Oel beim Verdunsten lange Nadeln vom Schmelzpunkt 233°, welche allerdings nicht beständig sind, sondern an der Luft unter Bräunung sich bald zersetzen. Eine Verbindung von denselben Eigenschaften lieferte der synthetisch aus Acetaldehyd und Propylaldehyd nach Lieben und Zeisel dargestellte Tiglinaldehyd. Auch die aus jener Fraktion durch dreistündiges Erhitzen mit gleichen Molekülen βNaphtylamin und Brenztraubensäure[1]) in alkoholischer Lösung erhaltene Säure stimmte in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit der aus synthetischem Tiglinaldehyd dargestellten Crotonyl-β-naphtocinchoninsäure

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=C—C_4H_7 \\ \quad\quad | \\ \diagdown C=CH \\ | \\ COOH\end{matrix}$$

überein; sie bildet tafelförmige Blättchen vom Schmelzpunkt 226°.

Die zweite Fraktion des Destillationsproduktes der Guajakonsäure zeigte nach mehrmaliger Rektifikation, wobei die ersten Tiglinaldehyd-haltigen Proben getrennt wurden, einen Siedepunkt von 202—206°. Eisenchlorid wurde durch dieselbe grün gefärbt, ammoniakalisches Silber schon in der Kälte zu metallischem Silber reduziert.

Die Analyse gab folgende Werte:

---

[1]) Doebner, Ber. d. chem. Ges. 27, 2033.

0,2808 Substanz lieferten 0,1741 H_2O und 0,6956 CO_2

berechnet für Guajakol: $C_7H_8O_2$	gefunden:
C 67,74	67,55
H 6,45	6,87

Aus diesen Daten ergiebt sich die Identität dieser Fraktion mit Guajakol, welches denselben Siedepunkt und das gleiche Verhalten gegen Eisenchlorid, ammoniakalisches Silber, und Aceton und Schwefelsäure besitzt. Kreosol konnte nicht nachgewiesen werden.

Die in dem Rohöl ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als Pyroguajacin. Dieselben lösten sich schwer in kaltem absoluten Alkohol, leicht dagegen in heifsem Weingeist und wurden durch zweimaliges Umkrystallisieren in Gestalt glänzend weifser, gut ausgebildeter rhombischer Blättchen gewonnen, die fast unzersetzt sublimieren und bei 181 ° schmelzen. Die alkoholische Lösung giebt mit Chlorkalksolution Rotfärbung. Kocht man den Körper mit Schwefelsäure, so entsteht eine gelbbraune Lösung, aus der sich bei Zusatz von Wasser ein gefärbtes Krystallmehl abscheidet, welches sich in Weingeist mit bläulicher Farbe unter starker Fluorescenz löst.

Diese Reaktionen des Pyroguajacins sind bisher nicht beobachtet worden, indess Kontrolversuche zeigten auch bei Pyroguajacin, welches aus Guajakharz dargestellt war, ein gleiches Verhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2530 gaben 0,1710 H_2O und 0,7115 CO_2
II. 0,2327 „ 0,1552 H_2O und 0,6521 CO_2

berechnet für: $C_{19}H_{22}O_3$ (D. und N.)	berechnet für: $C_{18}H_{18}O_3$ (W.)	gefunden: I.	II.
C 76,51	76,59	76,67	76,40
H 7,38	6,38	7,50	7,39

Diese Zahlen passen zu der von Deville und Nachbaur angegebenen Formel $C_{19}H_{22}O_3$.

Dagegen wurde der Wasserstoffgehalt um etwa 1 Proz. höher als von Wieser gefunden.

Einwirkung schmelzenden Kalihydrats auf Guajakonsäure.

20,0 Guajakonsäure und 60,0 Kalihydrat wurden unter Zusatz einiger Gramm Wasser im Silbertiegel erhitzt. Anfangs schwimmt

die geschmolzene Säure in zähen Klumpen auf der Lauge, bei längerem Erhitzen mischen sich Lauge und Säure homogen unter starker Aufblähung, bei weiterer Wärmezufuhr nimmt die Mischung unter Volumverminderung steifere Konsistenz an, um sich alsdann unter Gasentwickelung wieder aufzublähen.

Der Versuch wurde als beendet angesehen, als eine herausgenommene Probe mit Schwefelsäure keine Rotfärbung mehr lieferte. Hierauf wurde die Schmelze in Wasser gelöst und mit Kohlendioxyd gesättigt, um etwaige Phenole abzuscheiden, und dann mit Aether behandelt. Nach der Verdunstung des letzteren hinterblieb eine sirupöse, rotbraune Masse, die mit Eisenchlorid, dann Ammoniak behandelt, grüne beziehungsweise violette Färbung zeigte, und ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung reduzierte. Der Körper konnte nicht krystallinisch erhalten und seine Zusammensetzung nicht bestimmt ermittelt werden. Derselbe ist möglicherweise Homobrenzkatechin.

Hierauf wurde die Kohlensäure durch Salzsäure ausgetrieben, um Karbonsäuren abzuscheiden, welche durch Aufnahme mit Aether von der wässrigen Salzlösung getrennt wurden. Durch Behandlung mit gespanntem Wasserdampf gelang es, aus der eingeengten ätherischen Lösung flüchtige Säuren abzuscheiden, welche Lakmus röteten und sich nicht klar im Wasser lösten.

Die trocknen Alkaliverbindungen der Säuren lieferten, mit arseniger Säure erhitzt, die Kakodylreaktion, ebenso mit Alkohol und Schwefelsäure einen Fruchtäthergeruch: Essigsäure. Einigermaßen auffallend war das Reduktionsvermögen gegen ammoniakalische Silberlösung. Dasselbe deutet auf Ameisensäure. Der Destillationsrückstand wurde neutralisiert, mit Bleiacetat gefällt und diese Fällung mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das gelbe Filtrat lieferte nach gehörigem Eindampfen farblose, sehr schöne Nadeln, die bei 197 bis 198° schmelzen, ammoniakalische Silberlösung reduzieren und mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung geben, die durch Zusatz verdünnter Sodalösung in Roth umschlägt. Die Ausbeute war sehr gering. Doch kann nach Schmelzpunkt und den anderen Eigenschaften die Idendität mit Protokatechusäure nicht zweifelhaft sein.

Die Guajakonsäure liefert somit beim Schmelzen mit Kalihydrat Protokatechusäure neben kleinen Mengen flüchtiger Fettsäuren und

Körper phenolartigen Charakters, von dem es unentschieden bleibt, ob derselbe Homobrenzkatechin ist oder nicht.

III. Guajacinsäure (Betaharz)[1].

Unter dem Namen Betaharz hat Hadelich 1862 einen Bestandteil des Guajakharzes beschrieben, der beim Ausziehen der Guajakonsäure durch Aether ungelöst bleibt. (Vergl. Darstellungsverfahren der Guajakonsäure.) Wir bezeichnen diese Substanz mit dem Namen Guajacinsäure.

Dieselbe wird durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit frisch geglühter Tierkohle gereinigt und durch Zusatz von Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt.

Die Guajacinsäure ist ein geruch- und geschmackloses hellbraunes Pulver, welches mit leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennt. Dasselbe ist unlöslich, resp. schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther. Von Aetzalkalien — nicht von Alkalicarbonaten — wird die Guajacinsäure schon in der Kälte leicht gelöst und durch Säuren, auch durch Kohlensäure, wieder gefällt. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchloridlösung eine unbeständige hellblaugrüne Färbung. In konz. Schwefelsäure löst sich die Guajacinsäure mit rotbrauner Farbe. Ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 200°.

Behufs Analyse wurde die Säure aus der filtrierten alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt, dann durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausfällen durch Aether gereinigt. Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0,1938 g gaben 0,4600 CO_2 und 0,1028 H_2O
II. 0,1942 g „ 0,4623 CO_2 „ 0,1038 H_2O

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für: $C_{21}H_{22}O_7$
C	64,73	64,41 Proz.	65,28
H	5,89	5,82 „	5,70.

Hadelich, dessen Präparat stickstoffhaltig, also nicht rein war, fand 67,9 Proz. C, 5,8 Proz. H und stellte auf Grund dieser Analyse die Formeln $C_{14}H_{14}O_4$ oder $C_{20}H_{20}O_6$ auf.

[1]) Hadelich, Journ. pr. Chem. Bd. 87, 340.

Da die amorphe Substanz nicht die Kriterien der Reinheit hat, so haben obige Analysen natürlich nur einen zweifelhaften Wert. Dieselben entsprechen einigermaßen der Formel $C_{20}H_{22}O_7$.

Benzoylverbindung.

5 Teile Guajacinsäure wurden in einer verdünnten Lösung von 10 g Natronhydrat gelöst und mit 7,5 T. Benzoylchlorid anhaltend geschüttelt. Nach einiger Zeit schied sich ein körniges Pulver aus. Dasselbe wurde durch wiederholtes Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser gereinigt, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen. Die Benzoylverbindung stellt dann ein weißes, krystallinisches Pulver dar, welches bei 155—158° schmilzt und in Alkalien unlöslich ist. Die Analyse gab Werte, welche für die Formel

$$C_{21}H_{19}O_7(C_7H_5O)_3$$

annähernd stimmen.

I. 0,2430 g gaben 0,6430 CO_2 und 0,1165 H_2O.
II. 0,1994 g gaben 0,5278 CO_2 und 0,0922 H_2O.

Gefunden			Berechnet für $C_{21}H_{19}O_7(C_7H_5O)_3$
	I	II	
C	72,16	72,18 Proz.	C 71,89 Proz.
H	5,32	5,18 „	H 4,85 „

Diese Formel, welche allerdings mit Reserve aufgestellt wird, würde dafür sprechen, daß die Guajacinsäure drei Hydroxylgruppen enthält.

Durch trockene Destillation der Guajacinsäure wurde Tiglinaldehyd und ein zwischen 216 und 220° siedendes, kreosotartig riechendes Oel erhalten, welches Silberlösung reduzierte, mit Eisenchlorid eine Grünfärbung lieferte und die Zusammensetzung des Kreosols $C_8H_{10}O_2$ zeigte.

0,3586 g gaben 0,9104 CO_2 und 0,2382 H_2O.

Gefunden	berechnet für Kreosol $C_8H_{10}O_2$	berechnet für Guajakol $C_7H_8O_2$
C 69,21	69,56	67,74
H 7,37	7,24	6,45.

Der Tiglinaldehyd wurde als solcher identifiziert durch das bei 233° schmelzende Phenylhydrazon. Neben Kreosol waren auch erheblich höher, bis gegen 300° siedende dunkle Oele entstanden.

Die Guajakharzsäure, Guajakonsäure und Guajacinsäure bilden wie schon in der Einleitung dargelegt, die Hauptbestandteile des Guajakharzes, hinter denen der Menge nach die anderen erheblich zurücktreten.

Modifizierte Trennungsmethode der Harzsäuren.

Neben dem im vorhergehenden beschriebenen Verfahren der Trennung dieser drei Körper, welches auf der Fällbarkeit des Kaliumsalzes der Guajakharzsäure aus der alkoholischen Lösung des Harzes durch alkoholisches Kali, ferner auf der Unlöslichkeit der Guajacinsäure, der Löslichkeit der Guajakonsäure in Aether beruht, kann man sich noch eines zweiten Trennungsverfahrens bedienen, welches darauf sich gründet, dafs die Guajacinsäure in heifsem Benzol unlöslich, die Guajakonsäure und Guajakharzsäure darin löslich sind, dafs ferner aus der erkalteten Benzollösung, aus welcher schon direkt ein Teil der Guajakonsäure sich ausscheidet, durch Petroläther nur die Guajakonsäure, nicht die Guajakharzsäure gefällt wird.

Um dieses Verfahren, welches von Herrn Sauer auf meine Veranlassung näher ausgearbeitet ist, zur Anwendung zu bringen, operiert man am besten folgendermassen:

Das gepulverte Harz (100 Teile) wird mit der fünffachen Menge Seesand vermischt, die Mischung mehrmals mit je 500 T. Benzol (sied. 80—82°) heifs am Rückflufskühler extrahiert, sodann heifs filtriert. Die Guajacinsäure bleibt hierbei ungelöst. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Teil der Guajakonsäure aus, welcher abfiltriert wird. Das Filtrat wird auf $^1/_3$ (500 cc.) eingedampft, 1500 cc. Petroläther zugesetzt: Der Rest der gelösten Guajakonsäure scheidet sich aus, wird abfiltriert. Die Guajakharzsäure bleibt gelöst, wird durch Zusatz einer Lösung von 20 g Kalihydrat in 100 g absoluten Alkohols als Kaliumsalz abgeschieden, welches weiter verarbeitet wird. Die Guajacinsäure kann vom Sand durch heifsen Alkohol oder durch verdünnte Natronlauge getrennt werden.

Bei Anwendung dieses Verfahrens ist es zweckmäfsig, die Guajacinsäure und Guajakonsäure schliefslich behufs vollständiger Trennung nochmals, jede für sich, mit Aether zu behandeln, welcher sie besser als Benzol trennt.

Nebenbestandteile des Guajakharzes.

Aufser den drei Hauptbestandteilen des Guajakharzes, Guajakharzsäure, Guajaconsäure und Guajakinsäure werden in der Litteratur des Harzes noch zwei in sehr geringen Mengen vorhandene Bestandteile erwähnt: Die Guajaksäure oder Guajacylsäure und das Guajakgelb. Erstere wurde von Thierry aus einem aus dem Holze extrahierten Guajakharz (Resino Guajaci e ligno) isoliert und soll glänzende Nadeln bilden, die nach der Analyse von Deville die Zusammensetzung $C_6H_8O_3$ besitzen und bei der Destillation in Tiglinaldehyd (Guajol) C_5H_8O und Kohlensäure zerfallen sollen. Hadelich erhielt aus 2 kg des Harzes 0,1 g dieser Säure.

In den uns zur Verfügung stehenden Sorten natürlichen Guajakharzes (Resina Guajaci naturalis) konnte diese Säure nicht aufgefunden werden.

Dagegen wurde das Guajakgelb nach einem von dem Hadelich'schen verschiedenen Verfahren isoliert und analysiert, sowie noch ein bisher nicht beobachteter Bestandteil des Harzes rein dargestellt, nämlich das ätherische Oel, das Guajaköl.

Das Guajaköl und Guajakgelb lassen sich von den phenolartigen drei Harzsäuren sehr leicht auf Grund der Thatsache trennen, dafs sie in Alkalicarbonaten in der Kälte löslich sind.
Aus dieser Lösung wird durch Sättigen mit Kohlensäure und nachheriges Ausschütteln mit Aether das Guajaköl gewonnen, während aus der zurückbleibenden Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern das Guajakgelb erhalten wird.

a) Guajaköl.

300 g Guajakharz wurden mit 300 g krystallisierter Soda und 2 Liter Wasser ausgekocht, heifs filtriert. Aus der gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Teil der Harzsäuren aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird mit Kohlensäure gesättigt, wodurch der Rest der Harzsäuren gefällt wird. Die filtrierte Lösung wird mehrmals mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten das Guajaköl als ein dickflüssiges hellgelbes Oel, welches an der Luft sich allmälig etwas dunkler färbt. Dasselbe besitzt einen höchst eigentümlichen, aromatischen Geruch, der namentlich beim Erhitzen mit Wasser hervortritt, mit dessen

Dämpfen das Oel flüchtig ist. In Wasser ist es ziemlich reichlich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Es ist nicht destillierbar, sondern zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe. Dasselbe wird durch Destillation mit Wasserdampf und Ausäthern als farbloses, allmälig fest werdendes Oel erhalten. 300 g des Harzes gaben etwa 2 g des Oeles. Die Untersuchung desselben bleibt vorbehalten.

b) Guajakgelb.

Das in oben beschriebener Weise gewonnene Guajakgelb ist eine ausgesprochene Säure, in Alkalicarbonaten gelb löslich, durch Kohlensäure daraus nicht abscheidbar, sondern nur durch Mineralsäuren. Es wird von syrupösen Beimengungen gereinigt durch mehrmehrmaliges Lösen in heifsem Weingeist, Zusatz heifsen Wassers bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten scheidet sich zunächst eine syrupöse Materie, dann grofse, fast farblose Krystalle des Guajakgelbs ab. Durch Zusatz von wenig Aether wird der Syrup entfernt, die kompakten Krystalle dann noch einige Male aus heifsem, sehr verdünntem Weingeist umkrystallisiert. Das Guajakgelb bildet, den Angaben von Hadelich völlig entsprechend, blafsgelbe, harte, quadratische Oktaeder, geruchlos, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Schwefel-, Kohlenstoff, sowie in viel heifsem Wasser. Die Krystalle schmelzen bei 115^0, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzen sie sich mit empyreumatischem Geruch. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit kornblumenblauer Farbe, durch Zusatz von Wasser zu dieser Lösung geht die Farbe zuerst in Grün, dann in Gelb über, wird aber beim Erwärmen wieder blau.

Die gelbe alkalische Lösung wird durch Zusatz von Säuren farblos. Die Analysen entsprechen am besten der Formel $C_{20}H_{20}O_7$.

Analyse:

I. 0,2452 g gaben 0,5800 CO_2, 0,1276 H_2O.
II. 0,1505 g gaben 0,3543 CO_2, 0,0837 H_2O.

	Gefunden		Berechnet	
	I.:	II.:	für $C_{20}H_{22}O_7$:	für $C_{20}H_{20}O_7$:
C	64,51	64,20	64,17	64,51
H	5,78	6,11	5,88	5,37.

Das Guajakgelb ist stickstofffrei, entgegen den Angaben von Hadelich.

Aus 300 g des Harzes wurden etwa 2 g Guajakgelb gewonnen.

---

2. Versuche zur Synthese der Säuren des Guajakharzes.

Von O. Doebner.

Die Beobachtung, dafs die drei Hauptbestandteile des Guajakharzes — Guajakharzsäure, Guajakonsäure und Guacinsäure — bei der trockenen Destillation sämmtlich Tiglinaldehyd und Guajakol resp. Kreosol liefern, deutet darauf hin, dafs diese Substanzen in ihrer Struktur einander nahe stehen, dafs sie ferner den im Tiglinaldehyd vorhandenen Komplex

$$\underset{\overset{|}{CH_3}}{CH} = \underset{\overset{|}{CH_3}}{C} - CH<$$ einerseits, den Guajakol- resp. Kreosolkomplex

$$-C_6H_3<^{OCH_3}_{OH}$$ andererseits als integrierende Bestandteile enthalten.

Die aus den Analysen gefolgerten empirischen Formeln

$C_{20}H_{24}O_4$ Guajakharzsäure,
$C_{20}H_{24}O_5$ Guajakonsäure,
$C_{21}H_{22}O_7$ Guajacinsäure

im Zusammenhang mit der Beobachtung, dafs die Guajakharzsäure eine, die Guajakonsäure zwei, die Guajacinsäure wahrscheinlich drei Benzoylgruppen aufnimmt, könnten zu der Vermutung führen, dafs diese drei Säuren sich wesentlich durch die Zahl der Hydroxylgruppen von einander unterscheiden, dafs die erste eine, die zweite zwei, die dritte drei freie Hxydroxylgruppen bei sonst gleicher oder wenigstens ähnlicher Struktur enthielte. Nun zeigen Guajakonsäure und Guajacinsäure, welche beide amorph sind und sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen, in der That grofse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten, während die krystallinische Guajakharzsäure sich wesentlich von den anderen unterscheidet.

Man konnte erwarten, durch synthetische Versuche einen näheren Einblick in die Struktur dieser Körper zu gewinnen, ins-

besondere scheint es nicht ausgeschlossen, dafs aus Tiglinaldehyd und Guajakol oder Kreosol oder auch Pyrogalloldimethyläther eine schon dieser Substanzen sich aufbauen lassen wird.

So konnte man aus Tiglinaldehyd, einem Mol. Kreosol und einem Mol. Guajakol einen Körper von der empirischen Formel der Guajakharzsäure $C_{20}H_{24}O_4$ gewinnen nach dem Schema

$$\overset{CH_3}{CH} = \overset{CH_3}{C} - CHO + C_6H_4{<}^{OCH_3}_{OH} + C_6H_3{\overset{\diagup OCH_3}{\underset{\diagdown OH}{-CH_3}}} = H_2O$$

$$+ \overset{CH_3}{\overset{|}{CH}} = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - CH{<}^{C_6H_3<^{OCH_3}_{OH}}_{C_6H_2\overset{\diagup OCH_3}{\underset{\diagdown OH}{-CH_3}}} = C_{20}H_{24}O_4.$$

Es hat sich gezeigt, dafs durch Kondensation von Tiglinaldehyd mit Guajacol und anderen Methyläthern mehratomiger Phenole, wie Kreosol, Pyrogalloldimethyläther in Eisessiglösung mittels konzentrierter Salzsäure amorphe harzartige Produkte von dem Typus

$$\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}} = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - CH\left(C_6H_3{<}^{OCH_3}_{OH}\right)_2 \text{ etc.}$$

in der That entstehen, welche zwar von der krystallischen Guajakharzsäure sehr verschieden sind, aber mit den amorphen Säuren des Guajakharzes die Eigenschaft teilen, sich in konz. Schwefelsäure mi blutroter Farbe zu lösen, welche aber die Bläuung durch Eisenchlorid nicht zeigen. — Diese Synthesen wurden in folgender Weise ausgeführt.

Kondensation von Tiglinaldehyd mit Guajakol und Kreosol.[1])

5 Teile synthetisch dargestellter Tiglinaldehyd (1 Mol.) und je 9 Teile Guajakol und Kreosol (je 1 Mol.) wurden in 20 Teilen Eisessig gelöst, dazu 2 Teile konz. Salzsäure gesetzt, und die Mischung 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit nimmt hierbei dunklere Färbung an und verdickt sich. Dieselbe wurde nun in $^1/_4$ l konzentrierte Salzsäure gegossen und noch 15 Minuten erhitzt, sodann in kaltes Wasser gegossen. Es schied sich ein braunes Harz aus, welches gesammelt, durch Behandlung mit Wasserdampf vom überschüssigen Guajakol resp. Kreosol befreit,

in verdünnter Natronlauge gelöst und durch verdünnte Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Getrocknet und pulverisiert stellt das Harz ein amorphes, hellbraunes Pulver dar, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe löslich.

Es besitzt der Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_4$, ist also isomer der Guajakharzsäure.

0,2996 g gaben 0,8012 CO_2 und 0,1939 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_4$
C 72,89	73,17
H 7,37	7,32

Die Struktur des Harzes ergiebt sich aus seiner Bildung entsprechend der oben mitgeteilten Gleichung als:

```
                         ,OCH3
                 ,C6H3<
CH3  CH3        /       `OH
CH===C---CH
                \        ,OCH3
                 `C6H2<--CH3
                         `OH
```

Ein Harz von ähnlichen Eigenschaften, ebenfalls in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich, von der empirischen Zusammensetzung der Guajakonsäure wurde durch Kondensation von Tiglinaldehyd mit einer Mischung von je 1 Mol. Guajakol

```
      ,OCH3
C6H4<
      `OH
```

und Pyrogalloldimethyläther

```
     (OCH3)2
C6H3 OH
```

nach dem vorher beschriebenen Verfahren gewonnen.

Dasselbe besitzt entsprechend seiner Entstehung die Struktur:

```
                         ,OCH3
                 ,C6H3<
CH3  CH3        /       `OH
CH===C---CH
                \        ,(OCH3)2
                 `C6H2<
                         `OH
```

0,1726 g gaben 0,4441 CO_2 und 0,1141 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_5$
C 70,16	C 69,76
H 7,36	H 6,97

[1]) Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Dr. Kaltwasser in sehr dankenswerter Weise unterstützt worden.

Dieses Harz zeigt ebenfalls nicht die für die Guajakonsäure charakteristische Bläuung durch Oxydationsmittel.

Schliefslich wurde aus Dimethylpyrogallol (2 Mol.) und Tiglinaldehyd noch ein ähnliches Harz von der Formel

$$\overset{CH_3\ \ CH_3}{CH{=}C{-}CH}\left[C_6H_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown(OCH_3)_2\end{matrix}\right]_2$$

dargestellt, in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

0,2339 g gaben 0,5816 CO_2, 0,1565 H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{26}O_6$
C 67,81	67,38
H 7,44	6,95

Bekanntlich ist es zuerst v. Baeyer[1]) gewesen, welcher harzartige Substanzen durch Kondensation von Aldehyden mit Phenolen darstellte. Dafs die amorphen Säuren des Guajakharzes—Guajakonsäure und Guajacinsäure aufser Guajakol- resp. Kreosolresten auch Dimethyl- oder Monomethyl-pyrogallolreste enthalten, ist bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich, denn bei der trockenen Destillation des Guajakharzes entstehen aufser Guajakol und Kreosol auch noch bis gegen 300° siedende Oele, in denen Pyrogallolather, wenn auch noch nicht daraus isoliert, doch sehr wohl enthalten sein können. Bekanntlich treten dieselben auch als Begleiter des Kreosots bei der Destillation des Buchenholzes auf und sind neben Guajakol und Kreosol im Buchenholztheer enthalten.

Jedenfalls deuten auch die Ergebnisse dieser synthetischen Versuche darauf hin, dafs die Harzsäuren des Guajakharzes, wie sich dies auch aus ihren Spaltungsprodukten ergiebt, einem im Pflanzenteich ziemlich zahlreich vertretenen Typus von Harzen angehört — dem Typus der Phenol-Harze, welche als Kondensatsprodukte von Phenolen mit Aldehyden oder anderen Radicalen aufzufassen sind. Zu diesem Typus können im weiteren Sinne des Wortes alle diejenigen Harze gezählt werden, welche, wie dies die klassischen Untersuchungen von Hlasiwetz über die Harze erwiesen haben, beim Schmelzen mit Alkalien, Phenole, besonders Brenzcatechnin, Resorcin, Phloroglucin oder Phenolsäuren, besonders Peraoxybenzoesäure und Protocatechusäure liefern.

1) Baeyer, Ber. d. chem. Ges. 25, 280, 1094.

3. Ueber das Guajakblau.

Von O. Doebner.

Unter den Reaktionen des Guajakharzes hat die durch die Einwirkung gewisser oxydierender Agentien, besonders auch des ozonisierten Sauerstoffs auf die alkoholische Lösung des Harzes auftretende Blaufärbung das Interesse der Chemiker seit lange auf sich gezogen; auch ist diese Blaufärbung als Reaktion auf kleine Mengen Ozon, Blausäure und Blutfarbstoff vielfach in Gebrauch. Obwohl über diese Farbenreaktion, die Bedingungen, unter denen sie eintritt und ihre Bedeutung für den Nachweis des aktiven Sauerstoffs vielfache Publikationen, namentlich von Schönbein und Schär vorliegen, so ist doch wegen seiner Unbeständigkeit die Zusammensetzung des Guajakblaus bisher nicht festgestellt, überhaupt keine Analyse desselben mitgeteilt worden. Die bisherigen, auf die Guajakblaureaktion bezüglichen Ergebnisse der Untersuchungen sind erst kürzlich von Schär[1]) in einer besonderen Monographie übersichtlich zusammengestellt und kritisch beleuchtet worden, gleichzeitig ist auch die Anwendung der Guajaktinktur als Reagens in verschiedenen Richtungen erörtert worden. — Unter Bezugnahme auf diese Zusammenstellung mag hier auf eine vollständige Wiedergabe der betreffenden Literatur verzichtet werden, vielmehr mögen meinen eigenen Versuchen nur einige der wichtigsten bisher festgestellten Thatsachen vorausgeschickt werden.

Schönbein[1]) hatte bereits ermittelt, dafs die Guajakharzbläuung auf der Bildung einer intensiv blauen, eigentümlichen, lockeren Sauerstoffverbindung, einem „Ozonid", eines Harzbestandteiles beruht. Hadelich und namentlich auch Schär stellten dann fest, dafs dieser Harzbestandteil die Guajakonsäure ist.

Die Agentien, welche die alkoholische Lösung der Guajakonsäure in das Blau überzuführen geeignet sind, können in mehrere Kategorien eingeteilt werden:

---

[1]) Schär „über die Anwendungen der Guajakharzlösung (Guajaktinktur) als Reagens". Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc. Jahrgang 1895.

I. Direkte oder indirekte Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, salpetrige Säure, Mangan- und Bleisuperoxyd, Chlor-, Brom- und Jodwasser, ammoniakalische Silberlösung, Eisenchlorid, Chromsäure.

II. Aktiver gasförmiger Sauerstoff (Ozon), beziehungsweise gewöhnlicher Sauerstoff unter Mitwirkung von Substanzen, welche ihn in den aktiven, ozonisierten Zustand verwandeln. Es sind dies:

1) Kupfersalze bei Gegenwart von Blausäure oder Cyanverbindungen des Kupfers. Diese von Pagenstecher 1819 zuerst beobachtete Reaktion ist von Schönbein[1]) und Schär[2]) besonders eingehend untersucht worden. Letzterer zeigte, daſs bei Gegenwart von Kupfersalzen wie Blausäure auch Cyanmethyl und seine Homologen, ferner Sulfocyanverbindungen, Ferro- und Ferricyanide ozonisierend und damit blauend auf Guajakonsäure wirken.

2) Pflanzliche und tierische Fermente oder Enzyme, sogenannte „Oxydationsfermente", so die auf frischen Schnittflächen verschiedener Knollen, Früchte und Samen (Kartoffel, Aepfel etc.) sich entwickelnden Fermente (Schönbein), das Gummi-Ferment (Wiesner), die Fermente des Malzauszuges, des Speichels, der frischen Milch u. a.. bewirken durch Ozonisieren des Sauerstoffs ebenfalls Bläuung der Guajaktinktur.

3) Das mit Sauerstoff beladene, dem Licht ausgesetzte, sogenannte insolierte oder ozonisierte Terpentinöl blaut in Gegenwart von Blutfarbstoff sowie gewisser pflanzlicher und thierischer Fermente die Guajakonsäure.

4) Wasserstoffsuperoxyd, welches an sich in verdünnter Lösung Guajakonsäure nicht blaut, übt diese Wirkung bei Anwesenheit von Ferrosulfat oder Blutfarbstoff oder den genannten Fermenten aus.

In diesen vier Fällen sind es die Kupfersalze, die pflanzlichen oder tierischen Fermente, beziehungsweise das Hämoglobin des Bluts, welche als Ueberträger des ozonisierten Sauerstoffs auf die Guajakonsäure anzusehen sind.

Darstellung und Eigenschaften des Guajakblaus

Für die Darstellung des reinen Blaus aus Guajakonsäure eignet sich von den zahlreichen, vorher zusammengestellten Oxydationsmitteln nach meinen Erfahrungen am besten das Eisenchlorid. Nach

---

[1]) Schönbein N. Rep. Pharm. [3] 18, S. 356.
[2]) Schär Ber. chem. Ges. III, 21.

vielen Versuchen ist es gelungen, die Guajakonsäure nahezu quantitativ in Guajakblau nach folgendem Verfahren überzuführen:

Zur Anwendung gelangen: Einerseits eine Lösung von 10 g Eisenchlorid (rein und wasserfrei) in 3 Liter Wasser,

Andererseits eine Lösung von 10 g reiner Guajakonsäure in 1 Liter 96prozentigen Alkohols.

Zu je 300 c.c. der Eisenchloridlösung (enthaltend 1 g Eisenchlorid) giefst man je 100 c.c. der alkoholischen Guajakonsäurelösung unter Umschütteln ziemlich rasch hinzu. Sofort scheidet sich der Farbstoff in tief himmelblauen Flocken ab, die sich beim Schütteln zusammenballen. Der Farbstoff wird rasch abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, abgeprefst und, geschützt vor der Einwirkung des Lichts, an der Luft oder im Exsiccator über Chlorcalcium im Vacuum getrocknet. Hierbei nimmt der im feuchten Zustande dunkelblaue Farbstoff eine etwas hellere Färbung an, er bildet im trockenen Zustand ein hellblaues Pulver. Um Spuren von beigemengter Guajakonsäure zu entfernen, wurde der lufttrockene Farbstoff mit Benzol übergossen, welches die Guajakonsäure löst, den Farbstoff dagegen nicht. Er wird beim Uebergiefsen mit Benzol wieder dunkelblau, nach dem Verdunsten des anhängenden Benzols wieder hellblau.

Eine ganze Reihe von Analysen des auf diese Weise gereinigten, lufttrockenen Farbstoffs gaben ziemlich übereinstimmende Werte, welche am besten der Formel $C_{20}H_{20}O_6$, etwas weniger gut der Formel $C_{20}H_{22}O_6$ entsprechen.

I. 0,1664 g gaben 0,4079 CO_2, 0,0896 H_2O
II. 0,2201 g „ 0,5424 CO_2, 0,1160 H_2O
III. 0,2100 g „ 0,5237 CO_2, 0,1156 H_2O
IV. 0,2064 g „ 0,5129 CO_2, 0,1161 H_2O
V. 0,1766 g „ 0,4392 CO_2, 0,0942 H_2O
VI. 0,2190 g „ 0,5455 CO_2, 0,1193 H_2O

Gefunden:

	I	II	III	IV	V	VI
C	66,86	67,24	67,62	67,77	67,72	67,95
H	5,89	5,91	6,14	6,23	5,92	6,03

Berechnet für:

$C_{20}H_{20}O_6$	$C_{20}H_{22}O_6$
67,41	67,04
5,61	6,12

Die Analysen mufsten im Sauerstoffstrom im offenen Rohr ausgeführt werden, da die Substanz ziemlich schwer verbrennt. Die Analysen, welche von verschiedenen Präparaten herrühren, ergaben im Durchschnitt etwa zwei Proz. Kohlenstoff und ein Proz. Wasserstoff weniger als die Guajakonsäure $C_{20}H_{24}O_5$ (69,76 Proz. C, 6,79 Proz. H) und deuten an, dafs das Blau nach der Gleichung

$$C_{20}H_{24}O_5 + O_2 = C_{20}H_{20}O_6 + 2\,H_2O$$

entstanden ist.

Das von der Guajakonsäure aufgenommene Sauerstoffatom ist im Guajakblau aufserordentlich lose gebunden, in ähnlicher Weise wie das eine Sauerstoffatom im Wasserstoffsuperoxyd. Die Veränderungen des Farbstoffes, welche in der Entfärbung sich äufsern, sind zum Teil auf weitere Oxydation, zum Teil auf Reduktion desselben zu Guajakonsäure zurückzuführen. Im letzteren Falle wird das Blau durch Zusatz eines Oxydationsmittels wieder gebildet, im ersteren nicht. Schon wenn der Farbstoff dem Sonnenlicht ausgesetzt war, verblafst er, zunächst an der Oberfläche, allmählich, offenbar unter tieferer Veränderung, wahrscheinlich weiterer Oxydation, da der längere Zeit belichtete, verblafste Farbstoff durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung nicht wieder in das Blau verwandelt wird. Eine ähnliche Umwandlung erfolgt durch Einwirkung eines Ueberschusses des Oxydationsmittels, z. B. Eisenchlorid auf das Blau, er wird hierdurch ebenfalls dauernd entfärbt.

Auch andere Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Silbernitrat, letzteres unter Abscheidung von metallischem Silber, entfärben ihn.

Erhitzt man das Blau auf 100°, so giebt es unter Entfärbung Sauerstoff ab, der Rückstand ist von Guajakonsäure verschieden, bei der Analyse ergab er 68,64 Proz. C, 5,71 Proz. H, während Guajakonsäure $C_{20}H_{24}O_5$ 69,76 Proz. C, 6,97 Proz. H enthält.

Dieser beim Erhitzen auf 100° bleibende Rückstand geht bei Behandlung mit verdünntem Eisenchlorid in alkoholischer Lösung wieder in das Blau über.

Die Abspaltung von Sauerstoff aus dem Guajakblau erfolgt durch die Berührung mit den verschiedensten Agentien momentan und giebt sich durch die Entwickelung des Sauerstoffs teilweise direkt zu erkennen, stets durch die Entfärbung. Löst man das Blau in Alkohol

oder Eisessig, so entfärbt sich die zunächst tiefblaue Lösung nach wenigen Sekunden unter Sauerstoffentwickelung. Gegen sehr verdünnte Essigsäure ist der Farbstoff beständig. Dagegen wird er durch Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure selbst in großer Verdünnung unter Gasentwickelung sofort entfärbt. Auch Reduktionsmittel, wie schweflige Säuren, besonders in Gegenwart von Zink[1]), entfärben das Blau sogleich, Alkalien lösen das Blau unter Entwickelung von Sauerstoff hellgelb auf; Essigsäure fällt aus dieser Lösung eine farblose Substanz aus, die durch Eisenchlorid nicht wieder in das Blau übergeführt wird, also nicht Guajakonsäure ist.

Dies ganze Verhalten des Guajakblaus erinnert durchaus an das Wasserstoffsuperoxyd, welches unter dem Einfluß derselben Agentien wie das Guajakblau Sauerstoff abspaltet.

Um zu prüfen, ob das Sauerstoffatom aus dem Guajakblau als Ozon abgespalten wird, wurde das Blau mit Jodkalium und sehr verdünnter Schwefelsäure vermischt, es trat sofort Entfärbung, indeß keine Jodabscheidung ein, die auf Ozon gedeutet haben würde. Indeß auch das chemisch reine Wasserstoffsuperoxyd zeigt gegen Jodkalium in verdünnter Lösung das gleiche negative Verhalten.

Versucht man sich eine Vorstellung von der Struktur des Guajakblaus zu bilden, insbesondere von der Art der Anlagerung des labilen Sauerstoffatoms an das Molekül der Guajakonsäure, so ist zunächst zu berücksichtigen, daß die Guajakonsäure neben dem Rest des Tiglinaldehyds mindestens einen, vielleicht auch zwei Guajakolreste, oder neben einem Guajakolrest vielleicht auch einen Dimethylpyrogallolrest enthält, und daß Guajakol, in noch höherem Grade Dimethylpyrogallol für die Aufnahme von Sauerstoff außerordentlich empfänglich sind. Das Oxydationsprodukt des Pyrogalloldimethyläthers, das Cedriret oder Coerulignon besitzt nach den Untersuchungen von A. W. v. Hofmann und Liebermann bekanntlich die Struktur:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)_2 \\ | \quad \diagdown O \\ | \qquad | \\ | \quad \diagup O \\ C_6H_2(OCH_3)_2 \end{array}$$

---

[1]) Vergl. Schiff, Liebig's Annal. Bd. 111, S. 373.
[1]) Schär l. c.

Wenn man für die Guajakonsäure die oben mit aller Reserve aufgestellte Formel

$$\begin{array}{l} CH_3\;\;CH_3 \qquad\qquad C_6H_3 \langle {}^{OCH_3}_{OH} \\ CH - C - CH \\ \qquad\qquad\qquad\; C_6H_2 \langle {}^{OH}_{(OCH_3)_2} \end{array}$$

ins Auge fassen will, so erscheint es nicht ausgeschlossen, das dem Guajakblau etwa die Formel

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad OCH_3 \\ CH_3\;\;CH_3 \qquad C_6H_2 - O = O \\ CH - C - CH \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; O \\ \qquad\qquad\qquad C_6H \langle \\ \qquad\qquad\qquad\qquad (OCH_3)_2 \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{l} CH_3\;\;CH_3 \quad C_6H_3 \langle {}^{OCH_3}_{O} \\ CH = C \cdot CH \qquad\qquad\quad \rangle O = C_{20}H_{20}O_6 \\ \qquad\qquad\quad C_6H \langle {}^{O}_{(OCH_3)_2} \end{array}$$

zukommen könnte.

Eine derartige Formel würde die Analogie mit dem Wasserstoffsuperoxyd

$$\begin{array}{l} H \\ \quad \rangle O = O \\ H \end{array} \quad \text{oder:} \quad \begin{array}{l} H - O \\ \qquad | \\ H - O \end{array}$$

zum Ausdruck bringen und die Bildung des Blaus durch Einwirkung aktiven Sauerstoffs auf Guajakonsäure, wie andererseits die leichte Loslösung des labilen Sauerstoffatoms aus dem Blau erklären.

Nachdem die Guajakonsäure als der Träger der Blaubildung festgestellt ist, werden die seit lange zum Nachweis von Ozon, Blausäure und Blut gebräuchlichen Reaktionen, welche seither mittelst der alkoholischen Guajakharzlösung ausgeführt wurden, sich weit schärfer gestalten lassen, wenn man statt dessen eine alkoholische Lösung von Guajakonsäure verwendet. Es eignet sich zu diesem Zweck nach meinen Beobachtungen vortrefflich eine Lösung von 1 Teil Guajakonsäure in 200 Teilen Alkohol und 200 Teilen Wasser, welche kurz vor dem Gebrauch zu bereiten ist.

Für den Nachweis von Ozon oder Blausäure wird ein mit dieser Lösung imprägniertes Papier mit einer Lösung von Kuprisulfat oder Kupriacetat (1 : 5000) getränkt; dasselbe zeigt dann die geringsten

Spuren von Ozon oder Blausäure an. Hierbei ist selbstverständlich die Anwesenheit von Chlor, salpetriger Säure und anderen Stoffen, welche die Guajaklösung ebenfalls bläuen, auszuschliefsen.

Zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds ist die erwähnte Guajakonsäurelösung mit einer sehr verdünnten Ferrosulfatlösung (1 : 5000) zu versetzen und dann die auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfende Lösung, welche frei von Mineralsäuren sein mufs, zuzugeben. Es tritt bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd Bläuung ein.

Zum Nachweis von Blut wird die Guajakonsäurelösung entweder mit insoliertem — der Sonne ausgesetztem Terpentinöl oder mit einer sehr verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung vermischt und der auf Blut zu prüfenden Flüssigkeit zugesetzt; es tritt bei Gegenwart von Blutfarbstoff Bläuung ein.

---

4. Ueber einige Derivate des p-Amidophenols.[1])

Von Victor Wirths.

Die Derivate des p-Amidophenols haben durch die, vielen derselben eigentümlichen, physiologischen Wirkungen [2]) ein erhöhtes Interesse gewonnen. Die nachstehend beschriebenen Verbindungen, welche ich von diesem Gesichtspunkte aus auf Veranlassung von Prof. Doebner darstellte, sind vorzugsweise durch Einführung von Radikalen zweibasischer Säuren in p-Amidophenol, p-Anisidin und p-Phenetidin gewonnen.

Der Eintritt der Radikale zweibasischer Säuren in die Amidogruppe primärer Amine kann bekanntlich in drei verschiedenen Richtungen erfolgen. Nach Mafsgabe der folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad R \cdot NH_2 + \overset{II}{R}<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH} = R \cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>\overset{II}{R} + 2H_2O.$$

$$\text{II.}\quad 2RNH_2 + \overset{II}{R}<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH} = \genfrac{}{}{0pt}{}{RNH-CO}{RNH-CO}>\overset{II}{R} + 2H_2O.$$

$$\text{III.}\quad RNH_2 + \overset{II}{R}<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH} = \genfrac{}{}{0pt}{}{R \cdot NHCO}{HOCO}>\overset{II}{R} + H_2O.$$

---

*) Den Herren P. Sauer und Knötsch bin ich für eifrige Unterstützung bei den vorstehend mitgeteilten Versuchen zu bestem Dank verpflichtet.

1) V. Wirths, Inauguraldissertation, Basel 1895.

2) Auf die Bedeutung des p-Amidophenols als Muttersubstanz für viele antifebril und antineuralgisch wirkende Körper hat namentlich von Mering hingewiesen. (Therapeutische Monatshefte 1893. Beiträge zur Kenntnis der Antipyretica von Prof. J. v. Mering). Doebner.

kann, je nach den Versuchsbedingungen, ein substituiertes Jmid (I) oder ein Diamid (II) oder eine Amidosäure (III) entstehen, oder aber es können auch gleichzeitig mehrere dieser Reaktionen neben einander eintreten. Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen, bei welchen neben den Anhydriden der Phtalsäure und Bernsteinsäure vorzugsweise die Aethylester der Oxalsäure und Weinsäure mit besonders gutem Erfolg zur Anwendung gelangten, wurden nur die den Gleichungen I und II entsprechenden Produkte erhalten.

A. Einführung von Säureradikalen in die NH_2 Gruppe des p. Amidophenols.

1. Durch Erhitzen mit Säureanhydriden oder Säure-Amiden.

a) Phtalyl-p. Amidophenol. Beim Zusammenschmelzen molekularer Mengen p. Amidophenols und Phtalsäureanhydrids bildet sich im Sinne folgender Gleichung das Phtalyl-p. Amidophenol.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} + O < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4 = C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ N \end{matrix} < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4 + H_2O.$$

Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt zerkleinert und zur Entfernung etwa noch vorhandenen p. Amidophenols oder Phtalsäureanhydrids mit wenig heisser, verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Der Rückstand wird aus viel heißem Wasser umkrystallisiert und gestaltet sich zu schönen sechsseitigen, irisierenden Blättchen. Es wurden 70 bis 80 Proz. der theoretischen Ausbeute an Phtalyl-p. Amidophenol gewonnen.

Die Resultate der Analyse stimmen mit der oben angegebenen Formel überein. Angewandt wurde bei 120° getrocknete Substanz: 0,4130 g; Gefunden CO_2 1,0595 g, H_2O 0,1486 g.

Berechnet.		Gefunden.
70,29	C Proz.	69,95.
3,76	H Proz.	3,99.
5,85	N Proz.	6,26.

Zur Stickstoff-Bestimmung wurden 0,1996 g gut getrockneter Substanz genommen und gaben 10,9 cbcm Stickstoff bei 19° C. und 756 mm Quecksilberdruck, welches einem Gehalt an Stickstoff von 6,26 Proz. entspricht.

Gegen Säuren und kohlensaure Alkalien zeigt sich dieser Körper in der Kälte indifferent, löst sich aber in kaltem Alkali unter

[1]) Zu Derivaten des p. Amidophenols auf diesem Wege zu gelangen, war schon von Piutti versucht worden, und ist das Phtalyl p. Amidophenol von demselben auch schon dargestellt, doch habe ich mich dieser Methode bedient, ohne von jener Arbeit Piutti's (B. 19. III. 696.) Kenntnis gehabt zu haben.

Bildung des schön krystallisierenden Alkalisalzes, von heifsem Alkali wird er verseift. Der stark reduzierenden Wirkung wegen konnte aus dem Ammoniaksalz mit Hülfe von Silbernitrat das Silbersalz nicht dargestellt werden.

Aus Alkohol und aus Eisessig krystallisiert das Phtalyl-p. Amidophenol in schönen Nadeln, die bei 287 ° schmelzen.

b) Succinyl-p. Amidophenol. In analoger Weise wie der oben besprochene Körper bildet sich beim Zusammenschmelzen von Bernsteinsäureanhydrid mit p. Amidophenol das Succinyl-p. Amidophenol und ist in physikalischer und chemischer Beziehung dem ersteren äufserst ähnlich.

Um die Ausbeute möglichst quantitativ werden zu lassen, ist es ratsam, das Zusammenschmelzen auf dem Oelbade bei einer Temperatur von 170 ° zu bewirken; mit dem Aufhören der Wasserentwicklung kann die Reaktion als beendet angesehen werden. Bei Anwendung von 20 g p. Amidophenol sind hierzu ungefähr 2 Stunden erforderlich, und wird bei gut geleiteter Operation eine Ausbeute von 80—90 Proz. gewonnen. Die Wechselwirkung geschieht nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4 < {OH \atop NH_2} + C_2H_4 < {CO \atop CO} > O = C_6H_4 < {OH \atop N} < {CO \atop CO} C_2H_4 + H_2O.$$

Das in mäfsiger Wärme mit wenig verdünnter Salzsäure ausgewaschene Reaktionsprodukt wird zu seiner Reinigung aus einem Gemenge von Alkohol und Eisessig umkrystallisiert. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Angewandte Substanz 0,2672 g; gefunden CO_2 0,6156 g, H_2O 0,1136 g.

Die Stickstoff-Bestimmung ergab bei Verwendung von 0,3676 g Substanz 22,3 cbcm feuchten Stickstoff, was bei 18° und 756 mm Quecksilberdruck einem Prozent-Gehalt von 7,46 entspricht.

Berechnet:		Gefunden:
62,82	C Proz.	62,83
4,71	H „	4,76
7,33	N „	7,46

In Wasser und allen übrigen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol und Eisessig fast unlöslich, krystallisiert dieser Körper aus einem Gemenge dieser beiden letzteren in schönen, bei 270 ° schmelzenden Nadeln.

c) Oxalyl-p. Amidophenol. Auch das Radikal der Oxalsäure läfst sich bei Anwendung von Oxamid oder wasserfreier Oxal-

säure durch Zusammenschmelzen über freier Flamme oder im Oelbade, bis die Wasserentwickelung aufhört, mit p. Amidophenol zu einem „Oxalyl-p. Amidophenol" vereinigen.

Die Reaktion verläuft hierbei analog den beiden vorherigen im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_4<^{OH}_{NH_2} + {COOH \atop COOH} = C_6H_4<^{OH}_{N}<^{CO}_{CO} + 2\,H_2O.$$

Doch ist in diesem Falle, wie auch bei Anwendung von Oxamid die Ausbeute nur eine geringe.

Das chemische und physikalische Verhalten dieses Körpers ist demjenigen seiner Analogen sehr ähnlich. Aus einem Gemenge von Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, resultiert er in schönen, bei 350° noch nicht schmelzenden Nadeln. Bei starkem Erhitzen sublimiert er unter teilweiser Zersetzung.

Die Analyse ergab folgende Resultate: 0,2460 g; lieferten: CO_2 0,5343 g, H_2O 0,0750 g.

Die Stickstoff-Bestimmung wurde mit 0,2450 g gut getrockneter Substanz ausgeführt. Volumen feuchten Stickstoffs = 18,5 ccm bei 16° und 760 mm Quecksilberdruck, woraus sich ein Prozentgehalt von 8,80 Stickstoff ergiebt.

Berechnet:		Gefunden:
58,89	C Proz.	59,15
3,06	H „	3,39
8,59	N „	8,80

2. Einwirkung von p. Amidophenol auf Säureester im Rohr.

Die Darstellung der Acyl-amidoderivate des p. Amidophenols erfolgt weit glatter und gewährt bedeutend bessere Ausbeute, wenn das p. Amidophenol anstatt mit der freien Säure mit dem betreffenden Säureester in molekularem Verhältnis 1 Stunde im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 160° erhitzt wird.

Indem die beiden Wasserstoffatome der NH_2 Gruppe mit den beiden Alkoholresten C_2H_5O zu zwei Molekülen Alkohol sich verbinden, vermitteln sie das Zusammentreten des Säureradikals mit dem Stickstoff des p. Amidophenols.

a) Oxalyl-p. Amidophenol. Wird p. Amidophenol und Oxalsäure-di-aethylester im Verhältnis ihrer Molekulargewichte gut gemischt im Rohr eine Stunde lang auf 160° erwärmt, so resultiert im Sinne obiger Angaben unter Alkohol-Abspaltung das

Oxalyl.-p. Amidophenol. Das mit verdünnter Salzsäure gut ausgewaschene, und nötigenfalls mit kaltem Weingeist digerierte Reaktions-Produkt, stellt, aus einem Gemenge von Alkohol und Eisessig umkrystallisiert feine Nadeln dar, deren Schmelzpunkt über 350° liegt.

Bei Anwendung gut getrockneter Substanz ergab die Analyse folgende mit der Formel: $C_6H_4 \langle {OH \atop N} \rangle {CO \atop CO}$ korrespondierende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,1730 g; CO_2 0,3757 g; H_2O 0,0532 g.

Berechnet:		Gefunden:
58,89	C Proz.	59,19.
3,06	H „	3,41.

b) Tartronyl-di p. Amidophenol. Werden molekulare Mengen p. Amidophenol und Weinsäurediaethylester 1½ Stunde auf 160° im Rohr erhitzt, so verläuft die Reaktion nicht in gleichem Sinne wie bei der Bildung der eben erwähnten Oxalyl-Verbindung, sondern findet die Reaktion nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_4 \langle {OH \atop NH_2} + {C_2H_5OOCHOHC \atop C_2H_5OOCHOHC} = {C_6H_4 {OH \atop NH} - OCHOHC \atop C_6H_4 {NH \atop OH} - OCHOHC} + 2C_2H_5OH.$$

Das gut ausgewaschene Reaktionsprodukt[1]) ist schön krystallinisch und stellt aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert rötlich gefärbte Nadeln dar, die unter Zersetzung bei 282° schmelzen. Während die der Oxalyl-Verbindung analoge Formel: R—N= R[2]) einen C-Gehalt von 53,81 Proz., H-Gehalt von 4,04 Proz., N-Gehalt von 6,27 Proz. beansprucht, ergab die mit 0,1533 g gut getrockneter Substanz ausgeführte Analyse folgende Resultate: CO_2 0,3258 g, H_2O 0,0708 g.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_6$:		Gefunden:
57,83	C Proz.	57,95.
4,80	H „	5,19.

Auch die Stickstoff-Bestimmung wurde ausgeführt und ergab ebenfalls ein der angenommenen Formel entsprechendes Resultat:

Angewandte Substanz 0,077 g: 6 ccm Stickstoff bei 13° und 761 mm Quecksilberdruck.

Berechnet:		Gefunden:
8,44	N Proz.	9,14.

---

1) Zur Erzielung einer besseren Ausbeute müssen natürlich molekulare Mengen Weinsäurediaethylester mit der doppelten molekularen Menge von p. Amidophenol in Reaktion gebracht werden.

2) Dieses R bedeutet das Radikal der Weinsäure.

In chemischer Beziehung zeigt sich das Tartronyl-di- p. Amidophenol ziemlich indifferent, indem es gegen Säuren beständig ist, Alkalien gegenüber aber nur schwach sauren Charakter zeigt und in kalter Natronlauge sowie in warmem kohlensauren Natron löslich ist. Die Oxyphenylgruppe bedingt wie bei sämtlichen Analogen eine leichte Oxydirbarkeit, daher die Lösung Silbernitrat reduziert.

Acyl-derivate des p. Anisidins und p. Phenetidins.

Der größeren Beständigkeit wegen eignen sich p. Anisidin und p. Phenetidin weit besser als p. Amidophenol, die NH_2 Gruppe in Reaktion treten zu lassen. Ein Hauptvorteil liegt hierbei in der weitaus besseren Ausbeute, auch zeigt sich das Reaktionsprodukt viel reiner als bei Anwendung des leicht zersetzlichen p. Amidophenols, und sind meist die gewonnenen Körper gut krystallisiert. Wie bei den aus p. Amidophenol gewonnenen Verbindungen sind auch in diesem Falle die Methode des Zusammenschmelzens mit dem Säureanhydrid und die Reaktion der Säureester auf die NH_2 Gruppe im Rohr zur Anwendung gelangt. Von diesen Methoden hat sich wiederum besonders die letztere bewährt. Bei $1^1/_2$stündiger Einwirkung der Componenten auf einander, wobei die Temperatur im Allgemeinen 150--160° nicht übersteigen darf, wird fast quantitativ ein Produkt folgender Formel enthalten:

Formel 1) $\begin{matrix} R-NH-CO \\ R-NH-CO \end{matrix} > R.$ [1])

während eine Steigerung der Temperatur die Bildung des nach beifolgender Formel konstruierten Körpers veranlaßt:

Formel 2) $R-N < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > R.$

1. Durch Zusammenschmelzen von Anisidin und von Phenetidin mit Säureanhydriden erhaltene Verbindungen.

a) Succinyl-p. Anisidin. Werden molekulare Mengen von Anisidin und Bernsteinsäureanhydrid innig gemischt, über freier Flamme zum Schmelzen erhitzt, so bildet sich unter Wasserabspaltung das Succinyl p. Anisidin, welches beim Erkalten schön krystallinisch erstarrt. Der Vorgang verläuft im Sinne folgender Gleichung:

1) Dieses gilt für kohlenstoffreichere Ester, nicht für Diaethyloxalester, für welchen die angegebene Temperatur zur Bildung eines Körpers nach Formel 2 angemessen ist.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2CO\\ |\\ CH_2CO\end{matrix}\!\!>O = C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown N{-}CO\\ \quad\diagdown CO\end{matrix}\!\!>C_2H_4 + H_2O.$$

Das zerkleinerte Reaktionsprodukt ist mit wenig kalter verdünnter Natronlauge und darauf mit verdünnter Salzsäure zu digeriren und aus heifsem Wasser umzukrystallisieren. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,3700 g; Gefunden: CO_2 0,8670 g, H_2O 0,1896 g

Zur Stickstoff-Bestimmung wurde 0,3196 g gut getrockneter Substanz genommen und ergaben diese bei 21° und 761 mm Quecksilberdruck 19 cbcm feuchten Stickstoffs, was einem Prozent-Gehalt von 6,80 entspricht.

Berechnet:		Gefunden:
64,46.	C. Proz.	63,89.
5,36.	H. Proz.	4,85.
6.83.	N. Proz.	6.80.

Aus heifsem Wasser krystallisiert die Substanz in schönen koncentrisch gruppierten Nadeln und Stäbchen, deren Schmelzpunkt bei 162° liegt. Verdünnten Säuren gegenüber beständig, wird das Succinyl p. Anisidin in der Kälte auch von Natronlauge oder kohlensaurem Natron nicht angegriffen.

b) Succinyl-p. Phenetidin.[1]) p. Phenetidin reagiert in der Hitze auf Bernsteinsäureanhydrid in der Weise, dafs unter Wasser-Austritt das Radikal der Bernsteinsäure mit doppelter Bindung an den Stickstoff des Phenetidins tritt. Beim Zusammenschmelzen dieser beiden Substanzen resultiert nach folgender Gleichung das Succinyl-p. Phenetidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2CO\\ |\\ CH_2CO\end{matrix}\!\!>O = C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown N\end{matrix}\!\!<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\!\!>C_2H_4 + H_2O.$$

Das mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge in der Kälte ausgewaschene Reaktionsprodukt hinterliefs bei Behandlung mit heissem Wasser einen in Wasser unlöslichen Teil der ebenfalls untersucht wurde und später besprochen wird. Eine Probe des aus heifsem Wasser umkrystallisierten Teiles wurde gut getrocknet zur Analyse verwandt, und führte diese zur Annahme obiger Formel.

Angewandte Substanz: 0,4358 g; Gefunden: CO_2 1,0460 g, HO_2 0,2354 g.

---

[1]) von Piutti (Chemiker-Zeitung 1896, 20, 54) dargestellt.

Die Stickstoff-Bestimmung ergab bei Anwendung von 0,2620 g Substanz: 14,9 cbcm feuchten Stickstoff bei 20° und mm Quecksilberdruck, woraus ein Prozentgehalt von 6,54 sich berechnet.

Berechnet:		Gefunden:
65,75.	C. Proz.	65,45.
5,93.	H. Proz.	6,00.
6,40.	N. Proz.	6,54.

Dieser in Wasser reichlich lösliche Teil krystallisiert beim Erkalten des Lösungsmittels in schönen Nadeln aus und schmilzt bei 158°. Gegen Natronlauge und kohlensaures Natron ist das Succinyl-p. Phenetidin in der Kälte beständig.

c) Succinyl-di p. Phenetidin. Der neben dem vorigen entstehende, in Wasser unlösliche zweite Körper, welcher bei dieser Zusammenschmelzung in geringerer Menge resultierte, ist folgender Gleichung gemäfs entstanden:

$$2.\ C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_2-CO\\|\\CH_2-CO\end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix}C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NH\end{matrix}-CO\\C_6H_4\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}-CO\end{matrix}\!\!>\!C_2H_4 + H_2O.$$

Die Analyse bestätigte diese Formel.

0,2488 g Substanz lieferte: CO_2 0,6116 g, H_2O 0,1580 g.

Die Stickstoff-Bestimmung wurde mit 0,1884 g Substanz ausgeführt und ergab ein Volumen von 9,8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 760 mm Quecksilberdruck daraus obige Prozentzahl sich berechnet.

Berechnet:		Gefunden:
67,42	C Proz.	67,04.
6.74	H Proz.	7,04.
7,86	N Proz.	8,11.

Das aus Eisessig in schönen Nadeln krystallisierende Succinyl-di-p. Phenetidin schmilzt bei 258°, also 100° höher als das aus derselben Operation hervorgegangene wasserlösliche Produkt.

2. Einwirkung von Säureestern auf Anisidin und Phenetidin im Rohr bei 150—160°.

a) Oxalyl-p. Anisidin. Wird p. Anisidin mit Oxalsäurediaethylester in molekularem Mischungs-Verhältnis im Rohr $1^1/_2$ Stunden auf 150—160° erhitzt, so findet die Umsetzung der Hauptmenge nach im Sinne folgender Gleichung statt:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COO\,C_2H_5\\|\\COO\,C_2H_5\end{matrix} = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\N\end{matrix}\ \begin{matrix}CO\\<|\\CO\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH.$$

Nach dem Auswaschen mit verdünnter Natronlauge und darauf mit verdünnter Salzsäure wird das in sehr guter Ausbeute entstandene Reaktionsprodukt mit heifsem Wasser behandelt. Der leicht in

Wasser lösliche Teil wird abfiltriert und krystallisiert beim Erkalten der Lösung in schönen langen Nadeln aus. Zur Analyse wurden 0,2816 g Substanz genommen und lieferten:

CO_2 0,6277 g, H_2O 0.1062 g.

Zur Stickstoff-Bestimmung wurden 0,4892 g Substanz verwandt und ergaben 33,7 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 760 mm Quecksilberdruck, daraus sich, wie angegeben, der Prozent-Gehalt an Stickstoff berechnet.

Berechnet:		Gefunden:
61,01	C Proz.	60,80.
3,95	H Proz.	4,20.
7,91	N Proz.	7,83.

Die in schönen Nadeln krystallisierende Substanz ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und schmilzt bei 115°. In der Kälte beständig gegen Säuren und Alkalien.

b) Oxalyl-di-p. Anisidin. Wird die Reaktion unter oben beschriebenen Bedingungen ausgeführt, so hinterbleibt nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge in der Kälte, und nach mehrmaligem Behandeln mit heißem Wasser ein in Wasser unlöslicher Teil, dessen Entstehung durch folgende Gleichung erläutert wird:

$$2\ C_6H_4<^{OCH_3}_{NH_2} + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4<^{OCH_3}_{NH}-CO \\ | \\ C_6H_4<^{NH}_{OCH_3}-CO \end{matrix} + 2\ C_2H_5OH.^{1)}$$

Die Analyse bestätigte diese Annahme und ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,2934 g; gefunden: CO_2 0,6932 g, H_2O 0,1408 g.

Berechnet:		Gefunden:
64,00	C Proz.	64,43.
5,33	H Proz.	5,24.
9,33	N Proz.	9,44.

Die Stickstoff-Bestimmung wurde mit 0,3416 g ausgeführt, wobei 28 ccm Stickstoff bei 15,5° und 760 mm Quecksilberdruck gefunden wurden. Aus Eisessig umkrystallisiert, scheidet sich das Oxalyl-di-p. Anisidin in schönen Nadeln und Stäbchen ab, und hat den Schmelzpunkt 260°; gegen chemische Reagentien ziemlich beständig, wird es erst von heißer Natronlauge verseift.

c. Oxalyl-p. Phenetidin. Der Reaktion mit p. Anisidin entsprechend verhält der Diaethyloxalester sich p. Phenetidin gegenüber. Das Gemenge, in molekularem Verhältnis der Componenten auf 160° eine Stunde lang im Rohr erhitzt, erlitt folgendem Umsatz:

---

1) Vergl. Castellaneta Gazz. chim. 25, 2, 527. Ber. chem. Ges. 29, Ref. 299.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}OC_2H_5\\N-CO\end{matrix} \quad \begin{matrix}\diagdown|\\CO\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH.$$

Das schön krystallinische Reaktionsprodukt wurde auf dem Absaugetrichter abgesogen und zu seiner Reinigung aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die mit 0,2472 g Substanz ausgeführte Analyse lieferte folgende auf die angegebene Formel stimmende Zahlen: Gefunden: CO_2 0,5654 g, H_2O 0,1088 g.

Berechnet:		Gefunden:
62,82	C Proz.	62,42.
4,71	H „	4,90.
7,83	N „	7,28.

Die Stickstoffbestimmung wurde mit 0,1908 g Substanz ausgeführt und ergab 12,1 ccm Stickstoff bei 18° und 762 mm Quecksilberdruck. Das Oxalyl-p. Phenetidin ist der analogen Anisidin-Verbindung sehr ähnlich. Schmelzpunkt 110°. In heißem Wasser wie in Weingeist und Eisessig löslich, und krystallisiert aus ersterem in schönen sechsseitigen Tafeln[1]).

d) Tartronyl-di-p. Anisidin. Unter Hinweis auf das früher Gesagte ist es ersichtlich, daß die Entstehung nachfolgend beschriebener Verbindungen im wesentlichen von der Einhaltung der richtigen Temperaturgrenzen abhängig ist. Während, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, der Oxalsäureester mit p. Amidophenol, Anisidin und Phenetidin bei 160° im Rohr und $1^1/_2$ stündigem Erhitzen der Hauptmenge nach ein Produkt der Formel R—N=R entstehen läßt, bildet sich bei Einwirkung von Weinsäureester auf die oben genannten Substanzen unter denselben Versuchsbedingungen[2]) fast quantitativ ein Produkt im Sinne der Formel $\begin{matrix}R-NH\\R-NH\end{matrix}>R$.

Wird das Gemisch molekularer Mengen Weinsäurediaethlylester und p. Anisidin im Rohr eingeschlossen und $1^1/_2$ Stunde einer

---

[1]) Wie bei der Darstellung der entsprechenden Anisidin-Verbindung bildet sich auch in diesem Falle ein kleiner in Wasser unlöslicher Teil vom Schmelzpunkt 262°, welcher der Formel $\begin{matrix}R-NH-CO\\R-NH-CO\end{matrix}$ entspricht. Dieser Körper — Oxalyl di p. Phenetidin — ist von Castellaneta (Gazz. chim. 25, 2, 527) bereits beschrieben.

[2]) Bei richtigem Mischungs-Verhältnis von 1 Molekül Weinsäureester: 2 Molekulen p. Anisidin erhielt ich eine Ausbeute von 90 Proz. der Theorie.

Temperatur von 160° ausgesetzt, so entsteht das Tartronyl-di-p. Anisidin. Der Vorgang verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$2\ C_6H_4<^{OCH_3}_{NH_2} + \begin{matrix} CHOH-COOC_2H_5 \\ | \\ CHOH-COOC_2H_5 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} C_6H_4<^{OCH_3}_{NH} - OC-HOHC \\ | \\ C_6H_4<^{NH}_{OCH_3} - OC-HOHC \end{matrix} + 2\ C_2H_5OH.$$

Es ergab sich auf Grund folgender Analyse die oben erwähnte Formel:

Angewandte Substanz: 0,2012 g; CO_2 0,4446 g, H_2O 0,1100 g.

Berechnet:		Gefunden:
60,00	C Proz.	60,23.
5,55	H „	6,00.
7,77	N „	7,61.

0,2010 g Substanz lieferten bei 18° und 758 mm Quecksilberdruck 13 cbcm feuchten Stickstoff daraus sich obige Prozentzahl ergiebt.

Das mit verdünnter Natronlauge und wenig verdünnter Salzsäure in der Kälte gut ausgewaschene Produkt ist in Wasser sehr wenig löslich, schwer löslich in Aether, Chloroform oder Benzol, dagegen in kaltem wie in warmen Alkohol leicht löslich und krystallisiert aus heissem Eisessig in schönen grossen, glänzenden Blättchen, die bei 259° schmelzen. Gegen Säuren und Alkalien ist der Körper in der Kälte beständig.

e) Tartronyl-di-p. Phenetidin. In derselben Weise und unter Beibehaltung derselben Reaktionsbedingungen ist das der Anisidin-Verbindung analoge Tartronyl-di p. Phenetidin dargestellt. Die Ausbeute war auch hierbei eine vorzügliche, ungefähr 90 Proz. der Theorie, indem das Mengen-Verhältnis folgender Formel entsprechend genommen wurde:

$$2\ C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2} + \begin{matrix} CHOH-COOC_2H_5 \\ | \\ CHOH-COOO_2H_5 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH}-CO-CHOH \\ | \\ C_6H_4<^{NH}_{OC_2H_5}-CO-CHOH \end{matrix} + 2\ C_2H_5OH.$$

Auf diese Formel stimmte die Analyse mit folgenden Resultaten:

Angewandte Substanz: 0,2800 g; CO_2 0,6280 g, H_2O 0,1550 g.

Berechnet:		Gefunden:
61,85	C Proz.	61,20.
6,19	H „	6,14.
7,23	N „	7,60.

Die Stickstoff-Bestimmung wurde mit 0,3602 g Substanz ausgeführt und wurden dabei 12 cbcm feuchten Stickstoff erhalten bei 18° und 760 mm Quecksilberdruck.

In Wasser, Aether, Benzol und Chloroform nur sehr wenig löslich, leicht hingegen in kaltem wie warmem Alkohol, krystallisiert das Tartronyl-di-p. Phenetidin aus heifsem Eisessig in schönen, grofsen, glänzenden Blättchen. Schmelzpunkt: 271°.

B. Einführung von Säureradikalen in die OH-Gruppe der substituierten p. Amidophenole.

Während beim Erhitzen des freien p. Amidophenols mit Säurechloriden das Radikal der Säure in die NH_2-Gruppe substituierend eintritt und ein Eintritt des Säureradikals in das Hydroxyl des Amidophenols bisher nur auf indirektem Wege, dafs heifst durch Reduktion des entsprechenden p. Nitrophenol-Esters[1]) dargestellt wurde, habe ich die OH-Gruppe der Einwirkung von Säurechlorid zugänglich gemacht, nachdem durch Substituenten die Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe ersetzt wurden.

Wird das so substituierte p. Amidophenol im Oelbade am Rückflufskühler mit einem kleinen Ueberschufs eines Säurechlorids einige Zeit im Sieden erhalten, so hat, nach dem Aufhören der Salzsäure-Entwickelung der Umsatz fast quantitativ im Sinne folgender Gleichung stattgefunden:

$$R—OH + Cl—CO—R = R—CO—O—R + HCl.$$

Die aus dieser Reaktion hervorgehenden Verbindungen sind in kalter Natronlauge unlöslich, und daher mit diesem Mittel und nachherigem gründlichem Auswaschen mit Wasser, leicht von etwa überschüssigem substituiertem p. Amidophenol oder Säurechlorid zu befreien.

Als Krystallisationsmittel ist besonders Eisessig geeignet. Diese Verbindungen krystallisieren gut und sind ohne Zersetzung schmelzbar, in der Kälte sind sie gegen chemische Reagentien ziemlich indifferent.

1. Einwirkung von Säurechloriden auf Phtalyl-p. Amidophenol.

a) Phtalyl-p. Amidophenol-benzoat. Wird Phtalyl-p. Amidophenol mit einem kleinen Ueberschufs der dem molekularem Verhältnis entsprechenden Menge Benzoylchlorid 1/4 Stunde im Oelbade auf 140—150° am Rückflusskühler erhitzt, so

[1]) Morse, Güssefeld und Hübner, Ber. d. chem. Ges. 15. 369.

entsteht unter Entwicklung von Salzsäure-Dämpfen im Sinne folgender Formel das Phtalyl-p. Amidophenol-Benzoat.

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH \\ N{<}\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}{>}C_6H_4\end{matrix} + C_6H_5COCl = C_6H_4<\begin{matrix}OOCC_6H_5 \\ N{<}\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}{>}C_6H_4\end{matrix} + HCl.$$

Das in sehr guter Ausbeute erhaltene Produkt[1]) wird gepulvert, mit verdünnter Natronlauge in der Kälte ausgewaschen, und aus Eisessig oder aus einem Gemenge von Eisessig und Alkohol umkrystallisiert. Der Körper krystallisiert in schönen, bei 256° schmelzenden Nadeln, deren Analyse die obige Formel bestätigt.

Angewandte Substanz 0,2285 g; CO_2 0,6149 g, H_2O 0,0782 g.

Berechnet:		Gefunden:
73,46	C Proz.	73,39.
3,79	H Proz.	3,80.

Aufser in Eisessig ist der Körper, aber in weit geringerem Mafse als in diesem Lösungsmittel, in Wasser, Alkohol und in Benzol löslich. Gegen Säuren und Alkalien ist er in der Kälte beständig.

b) Phtalyl-p. Amidophenol-butyrat. Phtalyl-p. Amidophenol, mit einem kleinen Ueberschufs der in molekularem Verhältnis berechneten Menge Butyrylchlorid auf 140—150° erhitzt, reagiert folgender Gleichung entsprechend:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH \\ N{<}\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}{>}C_6H_4\end{matrix} + C_3H_7COCl = C_6H_4<\begin{matrix}OCO\cdot C_3H_7 \\ N{<}\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}{>}C_6H_4\end{matrix} + HCl.$$

Das mit kalter, verdünnter Natronlauge gehörig ausgewaschene Reaktionsprodukt wird zu seiner Reinigung aus einem Gemenge von Eisessig und Alkohol umkrystallisiert, und so in schönen, bei 156° schmelzenden Nadeln erhalten.

Mit 0,3154 g wurde die Analyse ausgeführt und ergab folgende Resultate: CO_2 0,8028 g, H_2O 0,1225 g.

Berechnet:		Gefunden:
69.90	C Proz.	69,44.
4,85	H Proz.	4,35.

c) Phtalyl-p. Amidophenol-propionat. Unter denselben Versuchsbedingungen entsteht, gleichfalls in guter Ausbeute, das Phtalyl-p. Amidophenol-propionat bei der Reaktion von Propionylchlorid auf Phtalyl-p.-Amidophenol. Es verläuft die Reaktion hierbei im Sinne folgender Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH \\ N{<}\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}{>}C_6H_4\end{matrix} + C_2H_5COCl = C_6H_4<\begin{matrix}OCO\cdot C_2H_5 \\ N{<}\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}{>}C_6H_4\end{matrix} + HCl.$$

Zu seiner Reindarstellung wird der Körper mit kalter Natronlauge ausgewaschen und aus Eisessig oder einem Gemenge von Alkohol und Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so das Reaktionsprodukt in schönen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 158° liegt.

Die Analyse entsprach der angegebenen Formel: Angewandte Substanz: 0,2308 g; CO_2 0,5511 g, H_2O 0,1122 g.

[1]) Bei Anwendung von 20 g Phtalyl-p. Amidophenol erhielt ich ungefähr 90 Proz. der theoretischen Ausbeute.

Berechnet:		Gefunden:
69,15	C Proz.	69,09.
4,41	H Proz.	4,45.
4,74	N Proz.	4,80.

Zur Stickstoff-Bestimmung wurden 0,3500 g Substanz angewandt und bei 20⁰ und 760 mm Quecksilberdruck 14,6 ccm feuchten Stickstoffs erhalten.

Der Körper ist in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich, aus letzterem krystallisiert er beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in zolllangen Nadeln.

d) Phtalyl-p. Amidophenol-acetat. Der Darstellungsweise vorhergenannter Körper entsprechend ist das Phtalyl-p. Amidophenolacetat dargestellt und findet der Umsatz nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4} + CH_3COCl = C_6H_4{<}^{OOC-CH_3}_{N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4} + HCl.$$

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,1598 g.; CO_2 0,4012 g, H_2O 0,0584 g.

Berechnet:		Gefunden:
68,32	C Proz.	68,46
3,91	H „	4,06

Das zerkleinerte Reaktionsprodukt wird mit Natronlauge kalt ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 226⁰.

2. Einwirkung von Säurechloriden auf Succinyl-p. Amidophenol.

a) Succinyl-p. Amidophenol-benzoat. Wird das p. Amidophenol durch Zusammenschmelzen mit Bernsteinsäureanhydrid in der NH_2-Gruppe durch die Succinyl-Gruppe substituiert, so ist wie bei dem Phtalyl p. Amidophenol die OH-Gruppe dem Säurechlorid leicht zugänglich gemacht. Zur Darstellung des Succinyl-p. Amidophenol-benzoats wurden molekulare Mengen von Succinyl-p. Amidophenol und Benzoylchlorid, letzteres im kleinen Ueberschuſs, im Oelbade am Rückfluſskühler bis zum Aufhören der HCl-Entwickelung im Sieden erhalten; die Reaktion konnte bei Anwendung von 20 g Succinyl p. Amidophenol nach $^1/_2$ Stunde als beendet betrachtet werden. Das in guter Ausbeute entstandene Produkt wurde mit kalter Natronlauge ausgewaschen und aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert.

Die Analyse ergab zu der Formel: $C_6H_4{<}^{O\cdot CO\cdot C_6H_5}_{N{<}^{CO}_{CO}{>}C_2H_4}$ stimmende Zahlen.

Angewandte Substanz: 0,2530 g; CO_2 0,6391 g, H_2O 0,1455 g.

Berechnet:		Gefunden:
69,15	C Proz.	68,92
6,37	H „	6,42

Folgende Gleichung stellt den Umsatz dar:

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{N{-}CO{>}C_2H_4 \atop \quad {\smallsetminus}CO} + C_6H_5COCl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot CO\cdot C_6H_5}{N{-}CO{>}C_2H_4 \atop \quad {\smallsetminus}CO} + HCl.$$

Der Körper krystallisiert in schönen Nadeln und hat den Schmelzpunkt 215°. In chemischer Beziehung ist er den vorhergenannten Phtalyl-p. Amido-Verbindungen vollkommen analog.

b) Succinyl-p. Amidophenol-propionat. Um die Anwendbarkeit dieser Methode zu erhärten, wurde noch ein Säurechlorid der Fettsäure-Reihe mit dem substituierten p. Amidophenol wie angegeben in Reaktion gebracht, und resultierte, nach dem Aufhören der Salzsäure-Entwicklung, bei Anwendung von Propionylchlorid das Succinyl-p. Amidophenol-propionat in sehr guter Ausbeute.

Folgende Gleichung entspricht dem hierbei stattgefundenen Umsatz:

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{N{-}CO{>}C_2H_4 \atop \quad {\smallsetminus}CO} + C_2H_5COCl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot CO\cdot C_2H_5}{N{-}CO{>}C_2H_4 \atop \quad {\smallsetminus}CO} + HCl.$$

Nach dem Auswaschen mit kalter Natronlauge und dem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig, zeigte das Reaktionsprodukt sich in schönen, langen bei 178° schmelzenden Nadeln. Mit einer sorgfältig getrockneten Probe dieser Substanz wurde folgende Analyse ausgeführt:

Angewandte Substanz: 0,3384 g; CO_2 0,7788 g, H_2O 0,1666 g.

Berechnet:		Gefunden.
63 31	C Proz.	62,76
5,27	H „	5,53
5.66	N „	5,70

Die Stickstoff Bestimmung wurde mit 0,3252 g Substanz ausgeführt, und aus einem gefundenen Volumen Stickstoff von 16,2 cbcm berechnet sich, unter Berücksichtigung der Temperatur: 20° und des Luftdrucks: 760 mm Quersilberdrucks, die oben angegebene Prozentzahl.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

Ueber Formaldehyd als Reduktionsmittel und über eine neue quantitative (maßanalytische) Bestimmung desselben.

Von Dr. B. Grützner.

(Eingegangen den 14. IX. 96.)

In Nachstehendem sollen einige Versuche beschrieben werden, die ich mit Formaldehyd als Reduktionsmittel anstellte und welche die Einführung desselben in die analytische Chemie vorteilhaft erscheinen lassen, andererseits aber auch den Weg zu einer neuen

maſs- oder gewichtsanalytischen Bestimmung des Formaldehyds angeben.

Verhalten des Formaldehyds gegen Chlorsäure.

Setzt man zu einer Lösung von Kaliumchlorat Formaldehyd-Lösung[1]) und Silbernitrat, so ist selbst beim Kochen keine Einwirkung wahrnehmbar, wohl aber sobald Salpetersäure zugesetzt wird. In diesem Falle tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine bald beginnende Fällung von Chlorsilber ein, die durch Erwärmen der Flüssigkeit beschleunigt wird. Es vermag also Formaldehyd freie Chlorsäure zu reduzieren, während chlorsaure Salze unverändert bleiben. Um die Art der Einwirkung kennen zu lernen, wurde zu Kaliumchlorat-Lösung Formalin und wenig Salpetersäure ohne Silbernitrat zugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich alsbald grünlich, entwickelte Chlor und wurde nach kurzer Zeit unter Entweichen von Gasbläschen, die sich als Kohlensäure leicht feststellen lieſsen, wieder farblos. Durch Silberlösung fiel nun sofort reichlich Chlorsilber aus. Es geht demnach bei der Reduktion die Chlorsäure nicht sofort in Chlorwasserstoffsäure über, sondern es bilden sich zunächst niedere Sauerstoffsäuren, durch weiteren Zerfall entsteht Chlor, welches die entstandene Ameisensäure unter Bildung von Kohlensäure und Salzsäure zerlegt. Ist jedoch Silberlösung zugesetzt worden, so verläuft der Reduktionsprozeſs im Sinne der Gleichung:

$$HClO_3 + 3\,HCHO + AgNO_3 = 3\,HCOOH + AgCl + HNO_3,$$

denn Kohlensäure konnte in diesem Falle nicht nachgewiesen werden und durch weiter unten angegebene Versuche wurde festgestellt, daſs aus 1 Mol. Kaliumchlorat durch 3 Mol. Formaldehyd eine Molekel Kaliumchlorid bezw. eine Molekel Silberchlorid entsteht.

Quantitative Bestimmung des Kaliumchlorats mittels Formaldehyd-Lösung.

Von einer Kaliumchlorat-Lösung, die 1,9930 g $KClO_3$ in 100 ccm Wasser enthielt, wurden 25 ccm, entsprechend 0,49825 g Salz mit annähernd 5 g Formalin, 5 ccm Salpetersäure und überschüssiger Silberlösung versetzt und im Wasserbad während einer halben Stunde gelinde erwärmt. Das Chlorsilber ballte sich zusammen und setzte sich gut

---

1) Für die Versuche wurde die unter dem Namen Formalin oder Formol im Handel vorkommende annähernd 35 Proz. wässerige Lösung des Formaldehyds benutzt.

ab. Es wurde nach dem Auswaschen im Wasserstoffstrom zu metallischem Silber reduziert und ergab 0,4385 g Silber.

Unter Zugrundelegung der Gleichungen:

$$KClO_3 + 3\ HCHO = 3\ HCOOH + KCl$$
$$KCl + AgNO_3 = AgCl + KNO_3$$

entsteht aus 1 Mol. $KClO_3$ oder 122,5 Gewichtsteilen eine Molekel AgCl oder 1 Atom Silber gleich 108 Gewichtsteilen Silber. 0,4385 g Ag entsprechen 0,49734 g $KClO_3$.

Angewendet: 0,49825 g $KClO_3$.
Gefunden: 0,49734 g $KClO_3$.

In ungleich kürzerer Zeit und mit gleich gutem Resultate läfst sich jedoch die Bestimmung des Kaliumchlorats auf mafsanalytischem Wege ausführen. Man verfährt folgendermafsen.

Die abgewogene Menge Kaliumchlorat (annähernd 0,5 g) wird in einer Glasstöpselflasche in 20—30 g Wasser gelöst. Hierzu setzt man 50 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlösung, annähernd 5 g Formalin und einige Gramm Salpetersäure, überbindet die Flasche mit Pergamentpapier und erwärmt unter zeitweiligem Umschütteln im lauwarmen Wasserbade eine halbe Stunde lang. Nach dem Erkalten wird, ohne dafs das abgeschiedene Chlorsilber abfiltriert wird, der Ueberschufs der Silberlösung unter Anwendung von Eisenalaun als Indikator mit $^1/_{10}$ N. Rhodanammon-Lösung zurückgemessen. Der Farbenumschlag des Indikators wird durch den überschüssigen Formaldehyd, wie Versuche zeigten, nicht beeinflufst.

Beleg-Analysen: 1. 25 ccm der Kaliumchlorat-Lösung, enthaltend 0,49825 g Salz in 100 ccm Wasser, verbrauchten zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung 9,4 ccm $^1/_{10}$ N. Rhodanammon-Lösung, mithin waren 40,6 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlösung gebunden werden.

2. 0,5011 g $KClO_3$ verbrauchten zum Zurücktitrieren 9,1 ccm $^1/_{10}$ N. Rhodanammon-Lösung, gebunden $^1/_{10}$ N. Silberlösung demnach 40,9 ccm.

3. 0,48550 g $KClO_3$ verbrauchten zum Zurücktitrieren 10,4 ccm $^1/_{10}$ N. Rhodanammon-Lösung, gebundene $^1/_{10}$ N. Silberlösung demnach 39,6 ccm.

Da eine Molekel $KClO_3$ zu einer Molekel KCl reduziert wird und letzteres einer Molekel Silbernitrat entspricht, ist der Wert eines Kubikcentimeters der $^1/_{10}$ N. Silberlösung auf chlorsaures Kali bezogen gleich 0,01225 g, der mit der verbrauchten Menge Silberlösung multipliziert das gefundene Kaliumchlorat ergiebt.

Analyse	1. 0,49735 g $KClO_3$	gefunden;	0,49825 g	in Arbeit genommen
„	2. 0,50102 „ $KClO_3$	„ ;	0,5011 „	„ „
„	3 0,48510 „ $KClO_3$	„ ;	0,4855 „	„ „

Die hier angegebene Methode der Bestimmung von Kaliumchlorat hat vor der Bunsen'schen Methode, durch Destillieren

mit Salzsäure und Titration des aus Jodkalium ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat und der Methode, das durch Glühen erhaltene Kaliumchlorid zu bestimmen, den Vorzug, daſs die ganze Operation in einem Gefäſs vorgenommen wird und hierdurch ein etwaiger Verlust von Arbeitsmaterial ausgeschlossen ist; auch ist die notwendige Arbeitszeit eine kürzere.

Liegt ein chloridhaltiges Kaliumchlorat vor, so wird zunächst in einer Probe mit $^1/_{10}$ N. Silberlösung direkt titriert und der gefundene Chlorgehalt bezw. die verbrauchten Kubikcentimeter Silberlösung von der nach der Reduktion mit Formaldehyd gefundenen Menge Silberlösung in Abzug gebracht und der Rest auf Chlorat berechnet.

Wie das Kaliumchlorat lassen sich auch andere in Wasser oder oder in salpetersäurehaltigem Wasser löslichen Chlorate nach oben angegebener Methode bestimmen.

Verhalten des Formaldehyds gegen Bromsäure.

Die Einwirkung des Formaldehyds auf Kaliumbromat verläuft ganz wie die auf Kaliumchlorat. Auch hier tritt die Reaktion erst nach Zusatz von Salpetersäure ein. Die Flüssigkeit färbt sich durch Ausscheidung von Brom braungelb und wird nach kurzer Zeit unter schwacher Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Bromwasserstoff wieder farblos. Der Vorgang läſst sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen.

$$6\,HBrO_3 + 15\,HCHO = 15\,HCOOH + 5\,HBr + HBrO_3$$
$$HBrO_3 + 5\,HBr = 6\,Br + 3\,H_2O$$
$$6\,Br + 3\,HCOOH = 6\,HBr + 3\,CO_2$$ [1])

Wird jedoch zu Kaliumbromat-Lösung Formalin, Salpetersäure und alsbald Silberlösung zugesetzt, so wird die entstandene Bromwasserstoffsäure sofort an Silber gebunden, ohne daſs es erst zu einer Umsetzung von Bromwasserstoff mit Bromsäure kommt und der Prozeſs verläuft nach der Gleichung

$$HBrO_3 + 3\,HCHO + AgNO_3 = 3\,HCOOH + AgBr + HNO_3.$$

Die quantitative Umsetzung ist hier nach $^1/_2$stündigem Erwärmen jedoch keineswegs beendet. Verfährt man wie bei Kaliumchlorat angegeben, so findet man annähernd nur 90 Proz. wieder. Erst nach 2 bis $2^1/_2$stündigem Erwärmen im Wasserbade und unter öfterem Umschütteln ist die Reaktion eine vollständige.

Analysen 1) 0,41416 g $KBrO_3$ hatten zur Bindung 24,85 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlösung gebraucht. Von dieser Lösung entspricht 1 ccm 0,0167 g $KBrO_3$, mithin gefunden 0,4149 g $KBrO_3$.

2) 0,4510 g $KBrO_3$ verbrauchten 27,0 ccm $^1/_{10}$ N. Silberlösung, entsprechend 0,4509 g $KBrO_3$.

Verhalten des Formaldehyds gegen Jodsäure.

Während Bromsäure bereits schwer durch Formaldehyd reduziert wird, zeigt die Jodsäure, wie zu erwarten war, noch weniger Neigung ihren Sauerstoff an Formaldehyd abzugeben. Sie wird selbst beim Kochen mit Formalin nicht verändert. Der nach Zusatz von Silberlösung entstandene weifse, krystallinische Niederschlag von Silberjodat bleibt schneeweifs, es bildet sich kein Jodsilber.

Verhalten des Formaldehyds gegen Ueberchlorsäure und Ueberjodsäure.

Ueberchlorsäure wird durch Formaldehyd-Lösung nur in sehr geringem Mafse reduziert. Eine von Chlorid und Chlorat vollständig freie Kaliumperchlorat-Lösung mit Formalin, Salpetersäure und Silbernitrat mehrere Stunden in der Wärme des Wasserbades digeriert, hatte nur so viel Chlorsilber abgeschieden, als 4,8 Proz. Kaliumperchlorat entsprechen.

Ueberjodsäure wird durch Formaldehyd zu Jodsäure reduziert. Setzt man zu einer Lösung von Ueberjodsäure, Silberlösung, so wird der braune Niederschlag von Silberperjodat auf Zusatz von Formalin und Salpetersäure sehr bald in weifses Silberjodat verwandelt, ohne dafs eine weitere Reduktion selbst durch Kochen erfolgt.

Quantitative Bestimmung des Formaldehyds mittels Kaliumchlorat und Silbernitrat.

Die mafsanalytische Bestimmung des Formalins nach der Vorschrift des deutschen Arzneibuches geschieht durch Digerieren von Formalin mit Ammoniak von bekanntem Gehalt und Zurücktitrieren des Ueberschusses von Ammoniak mit Normal-Salzsäure. Diese Methode ist mangelhaft, weil die fast stets mehr oder weniger stark

[1]) Läfst man Brom auf Ameisensäure (es wurde zu diesem Versuche 25 Proz. Säure verwendet) einwirken, so werden grofse Mengen Brom unter allmähliger Entfärbung aufgenommen und nach dem Uebergehen des schliefslich überschüssig vorhandenen Broms destilliert eine konzentrierte farblose Bromwasserstoffsäure über.

saure Reaktion des im Handel vorkommenden Formalins unberücksichtigt bleibt, der Farbenumschlag des Indikators (Rosolsäure) kein sehr scharfer ist, der überdies noch von der zugesetzten Menge abhängt, ein Ammoniak von genau 10 Proz. Gehalt nicht immer wird zur Hand sein und infolge dessen jedesmalige Titereinstellung notwendig wird. Der zum Digerieren des Formalins mit Ammoniak vom Arzneibuch vorgeschriebene Zeitraum von einer Stunde genügt nicht zur quantitativen Umsetzung oder nur dann, wenn die Formaldehyd-Lösung von geringer Stärke und infolge dessen Ammoniak in reichlichem Ueberschufs vorhanden ist.

Um diese Fehler bei der Bestimmung des Formaldehyds zu vermeiden, hat A. Trillat[1]) vorgeschlagen, zunächst eine direkte Säurebestimmung des Formalins mit normaler Natronlauge vorzunehmen, dann bei der Bestimmung des Aldehyds mit Ammoniak den Ueberschufs des letzteren durch einen Strom Wasserdampf überzutreiben und im Destillat zu titrieren. Die kleine Menge Hexamethylentetramin, welche in das Destillat übergeht, beeinträchtigt bei Anwendung von Rosolsäure als Indikator nur höchst unbedeutend das Endresultat, hingegen dürfte die Art der Ausführung für die Praxis zu umständlich und zeitraubend sein. Das gleiche Schicksal dürfte auch die vorgeschlagene Methode mit Anilin[2]) treffen. Sie beruht auf der Umsetzung des Formaldehyds mit Anilin im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5NH_2 + HCHO = C_6H_5N = CH_2 + H_2O.$$

Der entstandene Niederschlag wird nach 48 Stunden abfiltriert, bei 40° getrocknet und zur Wägung gebracht.

Es lag nach den bei der Bestimmung des Kaliumchlorats gemachten Erfahrungen nahe, die reduzierende Kraft des Formaldehyds gegenüber diesem Salze auch zur Gehaltsbestimmung des Formalins heranzuziehen. Die für diese Versuche notwendige Lösung von Formaldehyd mit bekanntem Gehalt bereitete ich mir, indem ich aschenfreies Trioxymethylen (von König & Co. in Leipzig-Plagwitz bezogen) fein gepulvert und gebeutelt mit Wasser in festverschlossener Flasche durch Einstellen in kochendes Wasser

[1]) Chem. Centralbl. 1893. 1. p. 1048.
[2]) Chem. Centralbl. 1893. 1. p. 1048.

zur Lösung brachte. Die so erhaltene Lösung enthielt nur wenige Flöckchen mechanische Verunreinigung und reagierte neutral.

Gehaltsbestimmung von Formalin: 5 ccm einer Formaldehyd-Lösung, enthaltend 0,14607 g Trioxymethylen, wurden mit annähernd 1 g Kaliumchlorat, einigen Grammen Salpetersäure und 50 ccm einer $^1/_{10}$ N. Silberlösung in verschlossener Flasche durch Einsenken in ein Wasserbad allmälig erwärmt und unter zeitweiligem Durchschütteln eine halbe Stunde der Einwirkung der Wärme überlassen. Nach dieser Zeit ist die Reaktion in der Regel beendet. Man kann die vollständige Umsetzung leicht daran erkennen, daſs die nach dem Durchschütteln über dem abgeschiedenen Chlorsilber befindliche klare Flüssigkeit bei weiterem Erwärmen sich nicht mehr trübt. Nach dem Erkalten titriert man in demselben Gefäſs den Ueberschuſs der Silberlösung unter Anwendung von einigen Grammen konzentrierter Eisenalaunlösung als Indikator mit $^1/_{10}$ N. Rhodanammonlösung zurück. Unter Zugrundelegung der Gleichungen

$$HClO_3 + 3HCHO = HCl + 3HCOOH$$
$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$$

entspricht 1 ccm der $^1/_{10}$ N. Silberlösung dem 10000. Teil von 3 Mol. Formaldehyd, gleich 0,0090 g HCHO. Die gefundene Menge Formaldehyd ergiebt sich durch Multiplikation der verbrauchten ccm Silberlösung mit 0,0090.

0,14607 g Trioxymethylen benötigten zum Zurückmessen der von 50 ccm überschüssigen Silberlösung 33,7 ccm $^1/_{10}$ Rhodanammonlösung, gebunden waren mithin 16,3 ccm Silberlösung, entsprechend 0,14670 g HCHO. Eine zweite Bestimmung ergab den Verbrauch von 16,25 ccm Silberlösung, entsprechend 0,14625 g HCHO.

Durch Wägung des abgeschiedenen Chlorsilbers kann man die maſsanalytische Bestimmung durch Gewichtsanalyse in ein und derselben Analyse kontrollieren.

Die hier angegebene Methode der Formaldehydbestimmung mittels Kaliumchlorat und Silberlösung hat vor den anderen Methoden gewisse Vorteile. Es wirken auf das Resultat nicht beeinträchtigend ein vorhandene freie Säure, mit Ausnahme von Salzsäure, und Estergehalt der Formaldehydlösung. Die Ausführung der Analyse erfordert keine Apparate und neue Maſsflüssigkeiten und ist in nicht viel mehr als in einer halben Stunde beendet.

Breslau, im August 1896.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Von A. Tschirch.

22. Ueber die Früchte von Myroxylon Pereirae und den weissen Perubalsam.

Von H. Germann.

Eingegangen am 9. IX. 1896.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, in erster Linie die noch immer nicht entschiedene Frage nach Herkunft und Zusammensetzung des sog. „weißen Perubalsams" näher zu studieren, und in zweiter Linie zu untersuchen, ob dieser von den Früchten von *Myroxylon Pereirae* gelieferte weiße Balsam in chemischer Beziehung mit dem gewöhnlichen schwarzen Perubalsam verwandt sei, d. h. ob er Bestandteile enthalte, die beiden gemeinschaftlich seien.

In der Litteratur finden sich die widersprechendsten Angaben über die Proveniens und die chemische Zusammensetzung des weißen Balsams, der übrigens nie in erheblichen Quantitäten in den europäischen Handel gelangt ist. Die Hauptmenge scheint im Produktionsgebiet San Salvador und in den umliegenden Distrikten selbst verbraucht zu werden, und ein in jenen Gegenden sehr beliebtes Medikament zu sein.[1])

Nach den Berichten von Bentley und Trimen[2]), Pereira[3]) und Wazsewiez[4]) kann mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß der ächte weiße Balsam durch Auspressen der von den Flügeln, dem Epicarp und Mesocarp befreiten Früchte gewonnen wird, mithin eine Mischung der im Pericarp befindlichen Substanz, der im Samen befindlichen fetten Bestandteile und des an der Oberfläche der Samen befindlichen Cumarins darstellt.

Nur ganz wenige Autoren haben sich mit der chemischen Zusammensetzung des Balsams dieser Früchte beschäftigt.

---

[1]) Jahresber. d. Pharmacie 1850 pag. 61.
[2]) Medicinal Plants Vol. II, 83.
[3]) Pharm. Journal and transact. 1850/51, 286.
[4]) Jahresber. d. Pharmacie 1850. pag. 60.

Leroy[1]) gab Cumarin als wahrscheinlich darin vorkommend an.

Rother[2]) stellte das Vorhandensein von Cumarin ziemlich fest, und fand darin außerdem ein durchscheinendes Weichharz von großer Bitterkeit und Schärfe, und eine in Alkohol unlösliche weiße Substanz, anscheinend von Wachskonsistenz.

Stenhouse[3]) erhielt aus einem von ihm untersuchten Balsam 6 Proz. Myroxocarpin, eine durch ein geradezu außergewöhnliches Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Substanz, welche indeß in den Früchten selbst weder von Leroy, noch von Rother, noch von mir nachgewiesen werden konnte, so daß die Vermuthung nahe liegt, Stenhouse habe einen nicht von den Früchten von *Myroxylon Pereirae* stammenden Balsam untersucht.

Mir standen zur Untersuchung ca. 2 kg Früchte zu Gebote, die ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Tschirch verdanke, der sie vom botanischen Garten in Buitenzorg (Java) erhielt. Ich verarbeitete die Samen und die Fruchtschalen gesondert, um die fetten Bestandteile von den harzigen getrennt zu erhalten.

A. Die Samen.

An des Oberfläche der Samen zeigten sich oft wohlausgebildete Krystalle, die wie die Samen selbst, intensiv nach Cumarin rochen. Durch Abspülen mit warmem Alkohol und oftmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und heißem Wasser erhielt ich ca. 1 Proz. analysenreine Krystalle, die alle Reaktionen des Cumarins gaben.

I. 0,2743 g im Sauerstoffstrom verbrannt, ergaben
73,814 Proz. C und 4,228 Proz. H.

II. 0,2180 g im Sauerstoffstrom verbrannt, ergaben
74,086 Proz. C und 4,240 Proz. H

Berechnet für die Formel $C_9H_6O_2$:
C = 73,972 Proz.
H = 4,109 Proz.

Die vorliegenden Krystalle waren also *Cumarin*. Das Vorkommen desselben ist auf die Oberfläche der Samenschale beschränkt.

Das *Fett der Samen* besteht aus einem Gemisch der Glycerinester der Stearin-, Palmitin- und Oel-Säure.

---

[1]) Journ. de pharmacie et de chimie IIIième série, Tome XI, p. 37.
[2]) Pharm. Journal and transact. 1884/85, p. 244.
[3]) Pharm. Journ. and transact. X, 290.

B. Die Hülsen.

Die grobgepulverten Hülsen wurden mit heißem Alkohol am Rückflußkühler bis zur Erschöpfung ausgezogen. Jeweilen beim Erkalten schied sich aus den alkoholischen Auszügen ein wachsähnlich aussehender flockiger Niederschlag ab, der abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet wurde. Dabei färbte er sich rötlich. Getrocknet stellte er ein rötliches, chemisch sehr indifferentes, beim Reiben stark elektrisches, schwefel- und stickstofffreies Pulver dar, das bei 95° schmolz.

I. 0,1333 g im Sauerstoffstrom geglüht, ergaben
79,790 Proz. C und 11,236 Proz. H

II. 0,1191 g ergaben
80,100 Proz. C und 11,269 Proz. H

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{20}O$:
C = 80,000 Proz.
H = 11,111 Proz.

Dieser Körper, dem ich wegen seiner wachsähnlichen Eigenschaften den Namen *Myroxocerin* gebe, besitzt also die molekulare Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$.

Im alkoholischen Auszug fand sich weder Cumarin, noch Zimt- oder Benzoesäure, noch „Myroxylin", noch „Myroxocarpin", noch endlich Vanillin oder andere Aldehyde.

Von den vereinigten, vom Myroxocerin befreiten alkoholischen Auszügen wurde der Alkohol abgezogen, und der Rückstand mit heißem Wasser behandelt. Die wässerige Lösung enthielt eisengrünende *Gerbstoffe und Glucose.* Die Gerbstoffe verwandeln sich bei längerem Stehen an der Luft in Phlobaphene, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll karminroter Farbe lösen und die bei der spektralanalytischen Untersuchung ein charakteristisches Band zwischen $\lambda = 0{,}540$—$0{,}575\ \mu$ zeigen.

Der vom heißen Wasser nicht aufgenommene Teil des alkoholischen Auszuges enthielt die harzigen Bestandteile der Früchte, sämtlich in Aether löslich. Durch Behandeln mit 1 prozentiger Kalilauge konnte eine Trennung herbeigeführt werden. Ich erhielt einen kalilöslichen und einen kaliunlöslichen Teil.

Das in 1 prozentiger Kalilauge gelöste Harz schied sich auf Zusatz von höchst konzentrierter Kalilauge fast quantitativ wieder aus, nur ein sehr kleiner Teil blieb auch in der konzentrierten

Kalilösung gelöst. Dieser Teil war so klein, dafs ich ihn nicht weiter untersuchen konnte.

Das durch starke Kalilauge wieder ausgeschiedene Harz wurde am Rückflufskühler mit heifsem Petroläther behandelt, wobei ein Teil in Lösung ging. Die heifs filtrierten Auszüge setzten beim Erkalten einen an den Wänden des Glaskolbens festhaftenden krystallinischen Niederschlag ab. Er wurde aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisiert und so in schön weifsen Blättchen erhalten. Seine chemische Natur konnte wegen der kleinen mir zu Gebote stehenden Menge nicht eingehender ermittelt werden. Jedenfalls ist es keine Säure. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotgelb und fluoresziert so stark grün, dafs die Intensität der Fluoreszenz derjenigen einer konzentrierten Fluoreszeïnlösung nicht im mindesten nachsteht. Ich habe den Körper infolge dieser Eigenschaft Myroxofluorin genannt.

Die Verbrennung im Sauerstoffstrom ergab folgende Zahlen:

1. 0,1296 g lieferten C = 69,233 Proz. und H = 9,071 Proz.
2. 0,1066 g „ C = 69,026 „ „ H = 8,922 „

Berechnet für $C_{43}H_{64}O_{10}$:
C = 69,230 Proz.
H = 8,791 „

Die molekulare Zusammensetzung kann also zu $C_{43}H_{64}O_{10}$ angenommen werden.

Das nach obiger Behandlung resultierende, durch ganz konzentrierte Kalilauge abscheidbare Harz, das übrigens erst nach langer und mühevoller Arbeit endlich aschenfrei erhalten werden konnte, wurde auf Zimt- und Benzoesäure geprüft, jedoch mit negativem Erfolg. Es ist kein Resinotannol; auch ist es nicht verseifbar. Dagegen ist es acetylierbar, was auf seinen Alkoholcharakter schliefsen läfst. Es erhielt den Namen Myroxol.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom fand ich:

I.	II.	Berechnet für: $C_{48}H_{68}O_{10}$
C = 70,686	70,788 Proz.	C = 70,769 Proz.
H = 8,746	8,867 „	H = 8,717 „

Das Myroxol besitzt die molekulare Zusammensetzung $C_{48}H_{68}O_{10}$.

Das Myroxoresen ist der in 1 prozentiger Kalilauge unlösliche Teil des alkoholischen Auszuges. Dem Resencharakter zu-

folge ist es in Alkalien jeder Konzentration unlöslich, und unterscheidet sich vom Myroxol, was die Löslichkeitsverhältnisse anbetrifft, nur durch diese Eigenschaft. Selbst gegen schmelzendes Kali ist dieses Resen sehr widerstandsfähig. Es läßt sich nicht acetylieren und nicht nitrieren. Mit konzentrierter Salpetersäure längere Zeit erhitzt, bildet es Pikrinsäure.

Die Verbrennung ergab:

I.	II.	Berechnet für: $C_7H_{10}O$
C = 76,600	76,387 Proz.	C = 76,363
H = 9,402	9,472 „	H = 9,091

Die einfachste Formel für das Myroxoresen wäre also $C_7H_{10}O$.

Die mit Alkohol vollständig ausgezogenen gepulverten Hülsen wurden nun noch mit Aether behandelt. Es resultierte ein gelbes, nach dem Trocknen sprödes Harz, dem heißes Aceton nur 5 Proz. seines Gewichtes entzog, 95 Proz. davon waren in Aceton unlöslich und hinterblieben als ein fast weißes, geruch- und geschmackloses Pulver. Es besitzt ebenfalls Resencharakter (ist in Alkalien unlöslich). Die nach der schon erwähnten Tschirch'schen Methode ausgeführte spektralanalytische Prüfung ließ bei dickeren Schichten ein undeutlich begrenztes Band zwischen $\lambda = 0{,}600$ und $0{,}550\ \mu$ erkennen. Krystallisiert konnte der Körper, der Myroxin genannt wurde, nicht erhalten werden. Er enthält weder Schwefel noch Stickstoff.

I. 0,2376 g im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten C = 84,091 Proz. und H = 11,139 Proz.

II. 0,2134 g lieferten C = 84,144 Proz. und H = 11,059 Proz.

Berechnet für die Formel $C_{23}H_{36}O$:
C = 84,146 Proz.
H = 10,975 „

Das Myroxin besitzt die molekulare Zusammensetzung $C_{23}H_{36}O$.

Als Anhang zu dieser Arbeit habe ich noch kleine Mengen von 2 Proben von Balsam aus Perubalsambaum früchten zum Vergleich herangezogen, die Prof. Tschirch der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Vogl in Wien und von Herrn Dr. Peckolt in Rio de Janeiro verdankte. In der von letzterem Herrn gesandten Probe, die nach seinem Bericht den „Balsamum naturale" aus den Früchten darstellt, konnte ich *freie Benzoesäure* in ziemlichen Mengen nachweisen, dagegen keine Zimtsäure. Bei der Verseifung fand ich keine Benzoesäure, doch war dies vielleicht nur eine Folge

der äufserst geringen Menge Material. Jedenfalls aber gab das verseifte Harz keine Resinotannolreaktionen, die Verhältnisse liegen somit hier anders als beim gewöhnlichen schwarzen Perubalsam. Der aus den Früchten freiwillig austretende Balsam hat weder in Bezug auf Aussehen (er ist schwarz) noch in Bezug auf chemische Zusammensetzung die geringste Aehnlichkeit mit dem in der Litteratur beschriebenen weifsen Balsam.

Der von Herrn Prof. Vogl übersandte Balsam ist homogen honiggelb, durchsichtig, ziemlich hart, von schwachem, nicht cumarinähnlichem Geruch. Dem Aussehen nach entspricht er ziemlich dem von mir aus den Hülsen selbst ausgekratzten Balsam, und könnte hiernach vielleicht ein nach der Peckolt'schen Angabe[1]) durch Ausschaben der Harzräume gewonnenes Produkt sein.

An Alkohol giebt er nur einen kleinen Teil ab, welcher aus Alkohol nicht krystallisiert erhalten werden konnte. In Schwefelsäure löst er sich mit schön roter Farbe; die Lösung fluoresziert ziemlich stark grün, zeigte aber bei der spektralanalytischen Untersuchung kein besonderes Band. Der in Alkohol unlösliche Teil ist weifs, undurchsichtig, hart, geschmack- und geruchlos, in Benzol, Petroläther und Chloroform aufserordentlich leicht löslich, in Toluol löslich, in Alkohol, Wasser, Aceton, Essigäther, Aether, Salzsäure, Ammoniak und Kalilauge unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 94°. Er besitzt in Aussehen und Löslichkeit grofse Aehnlichkeit mit dem durch Alkohol aus dem (von den Hülsen direkt stammenden) Balsam abscheidbaren weifsen Körper; dieser schmilzt jedoch erst bei 175°. Auch in diesem Vogl'schen Balsam gelang es mir nicht, „Myroxocarpin"[2]) zu finden. Ich bezweifle, dafs es ein (nach der Eingangs erwähnten Pereira'schen Auffassung) echter weifser Balsam ist, sonst müfste Cumarin doch in wenigstens durch den Geruch wahrnehmbaren Mengen darin vorhanden sein. Auch der Umstand, dafs hier eine völlig homogene, fast geruchlose, kein Fett enthaltende

---

[1]) Zeitschr. des österr. Apoth.-Vereins 1879 pag. 50.

[2]) In einer kleinen Kollektion von Seltenheiten, die aus dem Nachlasse von Prof. Flückiger stammte, fand ich nach Abschlufs dieser Arbeit zu meiner grofsen Freude und Ueberraschung sowohl etwas krist. Myroxocarpin wie auch weifsen Balsam von Sonsonate, nach dem ich in allen Sammlungen vergeblich gesucht hatte. Beide sollen nunmehr zur vergleichenden Untersuchung herangezogen werden.
Tschirch.

Masse vorliegt, spricht eher dafür, dafs dieser Balsam nicht aus den Früchten von *Myroxylon Pereirae* stammt.

Die Früchte von *Myroxylon Pereirae* enthalten nach vorliegender Untersuchung keine, auch im gewöhnlichen Perubalsam vorkommenden Bestandteile.

Sehr interessant ist die Entstehung der grofsen centralen Balsambehälter dieser Früchte. Diese ist nämlich eine schizogene, eine Entstehungsweise, wie sie für so grofse Lücken bis jetzt nur bei den Harzbehältern von *Copaifera officinalis*[1]) sicher nachgewiesen wurde.

Eine ausführliche Darstellung der vorstehend kurz skizzierten Untersuchungen erscheint gesondert im Druck.

Ueber das Convolvulin das Glycosid der Tubera Jalapae (Ipomaea Purga Hayne).

Von M. Hoehnel.

(Eingegangen den 21. X. 1896.)

Convolvulus Purga (Wenderoth), *Ipomaea Purga* (Hayne) ist eine in den ostmexikanischen Cordilleren und zwar hauptsächlich an dem östlichen Abhang der Vulkankette vom Cofre de Perote bis zum Pik von Orizaba wild wachsende Convolvulacee. Sie wird auch in Vorderindien und in Jamaika angepflanzt, doch sollen die Knollen, welche von letztgenannten Orten stammen, einen geringeren Harzgehalt aufweisen. Von genannter Pflanze finden eine weitverbreitete medizinische Anwendung die Knollen, welche namentlich von Vera Cruz in den Handel gebracht werden. Der Hauptbestandteil der Knollen, welcher zu 10—17 Proz. darin enthalten, ist ein Harz. Dieses Harz findet sich in den Knollen in Harzschläuchen, welche hauptsächlich dem Bast eingelagert sind. Das Jalapenharz wird dargestellt, durch Extrahieren der mit Wasser aufgeweichten Knollen durch Alkohol, die weingeistigen Auszüge werden abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gefällt und so lange mit Wasser gewaschen, als dieses noch gefärbt abläuft. Zum Schlufs wird das Harz getrocknet; es besitzt eine bräunliche Farbe

---

[1]) Guignard, Bulletin de la soc. botan. de France, Tome XXXIX, Juni 1892, p. 233—260.

und ist leicht zerreiblich. Ich will noch bemerken, daſs das Wasser, welches zum Aufweichen der Jalapenknollen dient, eine saure Reaktion besitzt, welche durch das Vorhandensein von Essigsäure bedingt wird. Das Jalapenharz, welches als Resina Jalapae eine Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch und die meisten übrigen Pharmacopoeen gefunden hat, läſst sich durch die Verschiedenheit der Löslichkeit in drei Bestandteile zerlegen, 1. ein fettartiger, in kleinen Blättchen krystallisierender, in Petroläther und Aether löslicher Körper, welchen ich die Absicht habe, in einer späteren Arbeit zu untersuchen, 2. ein in Petroläther unlöslicher, in Aether löslicher, harzartiger Körper und 3. ein in Aether und Petroläther unlöslicher Körper, welcher den Hauptbestandteil ausmacht, und welchen Mayer mit dem Namen Convolvulin belegt hat. Dieses Convolvulin ist ein harzartiges Glycosid und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Nach einander beschäftigten sich mit der Untersuchung des Convolvulins:

Cadet de Gassicourt (Journ. de Pharm. et de chimie T. III), welcher auch das eigentümliche Verhalten des Convolvulins gegen Alkalien beschrieb. Trommsdorf (Neues Journ. f. Pharm. XXV. 193), Goebel (Buchners Rept. I. IX. 88) und Buchner und Herberger (Buchners Rept. I. XXXVII, 203). Buchner und Herberger geben dem Glykosid den Namen Jalapin, sie nehmen an, daſs es aus einem basischen Anteil und aus einer Harzsäure bestände. Von weiteren Untersuchungen ist zu nennen: Köhler und Zwicke, (N. Jahrbuch d. Pharm. 32. 1 auch N. Repert. Pharm. 18. 450) (Zwicke, die wirksamen Bestandteile der Convolvulaceen, Convolvulin und Jalapin in historischer, chemischer und physiologischer Beziehung. Halle 1869). Rein stellte das Glycosid zuerst Kayser 1844 dar, er gab ihm den Namen Rhodeoretin, in Rücksicht auf die schön rote Farbe, welche beim Behandeln mit Schwefelsäure auftritt, und stellte die Formel $C_{31}H_{56}O_{16}$, in neue Atomgewichte umgerechnet, auf, (Annalen 51. 81), welche Laurent (Compt. rend. 35 pag. 379) durch $C_{34}H_{40}O_{12}$ zu ersetzen vorschlug. Kayser erforschte, daſs das Glycosid beim Behandeln mit Basen in eine Säure überging, welche er mit dem Namen Hydrorhodeoretin $C_{31}H_{56}O_{16} + H_2O$ bezeichnete. Er fand ferner, daſs das Glycosid beim Behandeln mit Salzsäure in Zucker und einem Körper von in-

differenten Eigenschaften „Rhodeoretinol“ zerfiele. Sandrock (Archiv d. Pharm. 2, 64, 160) glaubt den Ansichten Kaysers nicht beipflichten zu können, und sprach die Ansicht aus dafs das Glycosid aus 2 Harzen bestände. Sehr eingehend mit der Untersuchung des Glycosids aus *Ipomaea Purga* beschäftigte sich Mayer, welcher auch zuerst den Namen Convolvulin vorschlug, während er dem Glycosid aus *Ipomaea orizabensis* (Ledanvis) den Namen Jalapin gab. Beide Namen sind bis heute beibehalten worden. Mayer kam zu folgenden Resultaten:

Er gab dem Convolvulin zuerst die Formel $C_{36}H_{60}O_{18}$, in neuen Atomgewichten umgerechnet, (Annal. 83 pag. 121) welche er später durch $C_{31}H_{50}O_{16}$ ersetzte (Annal. 92 pag. 125).

Beim Behandeln des Convolvulins mit Basen geht nach Mayer das Convolvulin in Convolvulinsäure $C_{31}H_{52}O_{17}$ über. Die Convolvulinsäure sollte eine zweibasische Säure sein, welche neutrale und saure Salze liefert. Es wird im Laufe der Arbeit gezeigt werden, dafs beim Behandeln des Convolvulins mit Basen 3 Säuren entstehen, von welchen diejenige, welche im Sinne Mayers als Convolvulinsäure bezeichnet werden mufs, einbasisch ist und nur eine Reihe von Salzen liefert.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Convolvulins soll nach Mayer das Convolvulinol $C_{13}H_{24}O_3 + {}^1/_2 H_2O$ entstehen. Einen dem Convolvulinol entsprechenden Körper konnte ich nicht auffinden. Beim Behandeln des Convolvulinols mit Basen erhielt genannter Forscher die Convolvulinolsäure $C_{13}H_{26}O_3$, auf welche ich im Laufe der Arbeit nochmals zurückkomme. Während ich selbst mit der Untersuchung des Convolvulins beschäftigt war, erschien eine weitere Veröffentlichung über diesen Gegenstand von Kromer (Pharm. Zeitschrift f. Rufsland 1894 pag. 1), und nachdem ich einen Teil vorliegender Arbeit auszugsweise veröffentlicht hatte (Jahresbericht d. Schles. Gesellschaft f. vaterländ. Kultur pag. 114), erschienen zwei weitere Arbeiten über das Convolvulin von Taverne (Rec. des trav. chim. des Pays-Bas. 13, 187—217) und Kromer (Zeitschrift d. Allgem. österr. Apotheker-Vereins No. 18, bis 24. 1895). Diese Arbeiten wichen jedoch nicht unerheblich von den von mir gefundenen Resultaten ab, sodafs ich mich veranlafst

sah, die Arbeiten über das Convolvulin ausführlich zu Ende zu führen. Ich werde Gelegenheit haben, im Verlaufe nachstehender Arbeit auf die Arbeiten von Kromer und Taverne zurückzukommen.

Experimenteller Teil.

Convolvulin $C_{54}H_{96}O_{27}$.

Als Ausgangspunkt für meine Arbeiten diente mir ein Convolvulin, welches ich mir aus Tubera Jalapae selbst dargestellt hatte, welche von Gehe & Comp. in Dresden bezogen waren. Die Tubera Jalapae als Vera Cruz bezeichnet, waren schöne, schwere Exemplare. Um daraus das Convolvulin darzustellen, wurde nach der alten Mayer'schen Vorschrift verfahren. Die Knollen wurden zerklopft, mit Wasser aufgeweicht und damit erschöpft. Das Wasser besafs saure Reaktion und konnte ich qualitativ Essigsäure im Destillate nachweisen. Die mit Wasser erschöpften Knollen wurden zu einem Brei zerstampft und dreimal mit Alkohol extrahiert. Die alkoholischen Auszüge destillierte ich im Wasserbade ab, fällte das Harz aus dem Rückstand mit Wasser, und wusch es so lange mit Wasser aus, bis dasselbe farblos und neutral ablief. Das resultierende Harz besafs eine bräunliche Farbe, salbenartige Konsistenz und zeigte beim Agitieren ein schön seidenglänzendes Aussehen. Das Harz wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, und die Lösung durch Digerieren mit Tierkohle entfärbt. Das Filtrat wurde bis zur Syrupdicke abdestilliert, und die restierende Flüssigkeit, um von fett- und harzartigen Fremdkörpern zu befreien, mit Aether gefällt. Das ausgeschiedene Harz wurde wiederum in Alkohol gelöst und nochmals mit Aether gefällt. Dieses Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether wurde sechsmal wiederholt. Das auf diese Weise gereinigte Convolvulin wurde zunächst im Wasserbade und dann im Luftbade bei 70° getrocknet und zerrieben. Das Convolvulin stellt ein rein weifses, amorphes Pulver dar. Mit Aether geschüttelt, hinterliefs das Filtrat beim Verdunsten keinen Rückstand, es verbrannte ohne Asche, die qualitative Analyse ergab nur die Anwesenheit von C. und H. Das Convolvulin ist unlöslich in Aether, Petroläther, Wasser und Benzol, wenig in Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther. Beim Abkühlen einer konzen-

trierten alkoholischen Lösung mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz schied sich das Convolvulin scheinbar amorph aus. Aetzalkalien lösen das Convolvulin, wie unten gezeigt werden wird, indem eine Zerlegung eintritt. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 150° bis 155°. Die alkoholische Lösung reagiert neutral, sie reduziert ammoniakalische Silberlösung schon bei sehr gelindem Erwärmen. Fehlingsche Lösung wird direkt nur sehr schwer, sehr leicht nach dem vorherigen Kochen einer Convolvulinlösung mit Mineralsäuren, reduziert. Mit konz. Schwefelsäure durchfeuchtet, wird das Convolvulin bei einigem Stehen schön rot gefärbt; weitere charakteristische Reaktionen konnten nicht gefunden werden. Die Elementaranalyse des bei 80° getrockneten Convolvulins wurde wie alle Analysen in dieser Arbeit im Sauerstoffstrome ausgeführt und ergab:

	I.	II.	III.	IV.	
C	55,71	55,72	55,33	55,69	Proz.
H	7,91	7,78	8,18	8,17	„

Im weiteren Verlauf der Arbeit bediente ich mich auch eines Convolvulins, welches von E. Merck, Darmstadt, dargestellt war, und welches ich mir durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether reinigte. Das Ausfällen mit Aether wurde so oft wiederholt, bis das getrocknete und zerriebene Präparat an Aether nichts mehr ergab. Dieses von Merck bezogene und von mir gereinigte Convolvulin hatte ebenfalls den Schmelzpunkt 150°—155°. Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	
C	55,63	55,60	55,74	55,69	Proz.
H	8,47	8,35	8,38	8,22	„

Berechnet für $C_{54}H_{96}O_{27}$	Mittel obiger 8 Analysen	
C 55,10	55,66	Proz.
H 8,16	8,18	„

Ich möchte daher für das Convolvulin in Anbetracht der unten beschrieben Brom-, Acetyl- und Benzoylderivate die Formel $C_{54}H_{96}O_{27}$ vorschlagen, obwohl ich weifs, dafs dieselbe nur rein empirischer Art ist.

Tribromconvolvulin $C_{54}H_{93}Br_3O_{27}$.

10 g Convolvulin wurden in 10 g Eisessig gelöst und so lange, unter Abkühlung durch Eis, Brom hinzugefügt, als noch das Brom

entfärbt wurde, und am Schlufse die Flüssigkeit noch deutlich gelb erschien. Nach zweitägigem Stehen auf Eis wurde das Reaktionsprodukt in Wasser eingegossen (das Waschwasser enthielt keinen Zucker), das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit kaltem Wasser und dann mit warmem Wasser ausgewaschen, hierauf in Aether gelöst, um von unveränderten Convolvulin zu trennen, das Filtrat von Aether befreit, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

Letztere Operationen wurden so oft wiederholt, als noch das Fällungswasser Brom in nachweisbaren Mengen enthielt. Die so erhaltene Bromverbindung sah dem Convolvulin sehr ähnlich, unterschied sich von diesem aber dadurch, dafs sie in Aether leicht löslich war. Sie wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und bildete zerrieben ein weifses, amorphes Pulver mit einem Stich ins Gelbe. Beim längeren Aufbewahren wurde sie dunkler und flofs harzartig zusammen. Das Tribromconvolvulin ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Um festzustellen, dafs das Reaktionsprodukt wirklich gleichmäfsig zusammengesetzt ist, wurden zur Analyse zwei Präparate von verschiedener Provenienz benutzt. Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt, bei einer Temperatur von 150°, Dauer des Erhitzens drei bis vier Stunden.

1. Präparat. Gefunden Br.:	2. Präparat. Gefunden Br.:	Berechnet für: $C_{54}H_{93}O_{27}Br_3$
1. 16,97 Proz.	1. 17,44 Proz.	16,98 Proz.
2. 16,82 „		
3. 17,42 „		
4. 17,42 „		

Tribenzoylconvolvul in $C_{54}H_{93}(CO\,C_6H_5)_3O_{27}$.

10 g Convolvulin wurden in Alkohol gelöst und allmählich ungefähr 15,0 g Benzoylchlorid hinzugefügt und umgeschüttelt, von Zeit zu Zeit wurde Natronlauge zugesetzt, dafs die Flüssigkeit stets nur schwach sauer reagierte. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt, mit kaltem und dann mit warmem Wasser durchknetet, bis das Wasser neutral ablief, zum Schlufs wurde es so oft in wenig Alkohol gelöst und mit lauwarmem Wasser ausgefällt, als das Wasser noch sauer reagierte. Auch hier zeigten die Waschwässer

niemals eine auf eine Zersetzung hindeutende Zuckerreaktion. Die Benzoylverbindung wurde zuletzt mehrmals in wenig Aether aufgenommen, mit Petroläther gefällt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, zerrieben und nochmals getrocknet. Das Tribenzoylconvolvulin ist ein weifses, amorphes Pulver, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Petroläther. Der Schmelzpunkt ist auch hier, wie beim Convolvulin undeutlich zu erkennen, er lag zwischen 125°—131°.

Mit Wasser ausgekocht, besafs das Filtrat eine neutrale Reaktion, an Petroläther gab das Präparat nichts ab.

	Gefunden:				Berechnet für die Formel:
	I.	II.	III.		$C_{54}H_{93}(CO\,C_6H_5)_3O_{27}$
C	60,32	60,97	60,38 Proz.	C	60,42 Proz.
H	6,98	6,90	6,83 „	H	7,26 „

Nonacetylconvolvulin $C_{54}H_{87}(CO\,.\,CH_3)_9O_{27}$.

Das Acetylieren wurde nach Liebermann's Angaben ausgeführt:[1]) 10 g Convolvulin mit 20 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 5,0 g frisch geschmolzenem Natriumacetat wurden 1½ Stunde auf dem Drahtnetz am Rückflufskühler im Kochen erhalten. Die noch warme Masse wurde in Wasser eingegossen, mit Wasser malaxiert, bis dieses nur noch schwach sauer reagierte, und darauf mehrmals mit Wasser ausgekocht. Nach vollständigem Erschöpfen war das Reaktionsprodukt beim Erkalten hartbrüchig und zerfiel zu einem weifsen Pulver. Die harzartige Konsistenz war nicht mehr vorhanden. In den Waschwässern konnte kein Zucker nachgewiesen werden. Zur weiteren Reinigung wurde die Acetylverbindung in wenig Alkohol gelöst, mit lauwarmem Wasser gefällt, und diese Operation solange wiederholt, bis das Waschwasser keine Spur einer sauren Reaktion mehr zeigte. Zum Schlufs wurde wiederholt in wenig Aether gelöst, mit Petroläther gefällt, und zuerst an der Luft und dann bei 70° getrocknet. Das Reaktionsprodukt war eine weifse, amorphe Masse, welche beim Trocknen zu einem weifsen, staubfeinen Pulver zerfiel. Krystallisiert konnte diese Acetylverbindung aus keinem Lösungsmittel erhalten werden. Das Nonacetylconvolvulin war unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht

[1]) Berichte 11, 1169.

löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigäther. Mit Wasser gekocht besaſs das Filtrat neutrale Reaktion. Schmelzpunkt 112—115°.

Die Bestimmung der Anzahl der vorhandenen Acetylgruppen wurde nach Hertzig ausgeführt. Die abgewogene Menge der Acetylverbindung wurde in 20 cbcm Alkohol gelöst, mit 20 ccm reiner Norm.-Kalilauge versetzt, 2 Stunden verseift, darauf mit Wasser verdünnt, 20 ccm officin. Phosphorsäure zugefügt und so lange destilliert, als noch Essigsäure überging. Selbstverständlich war der Destillationskolben mit einem Kugelaufsatz versehen, welcher ein Ueberspritzen von Säure verhinderte. Das Destillat wurde mit einer Lösung von ganz reinem, mehrfach umkrystallisiertem Aetzbaryt in schwachem Ueberschuſs versetzt, auf 300 ccm eingedampft, mit Kohlensäure gesättigt, kurze Zeit zum Sieden erhitzt, filtriert und der Rückstand auf dem Filter mit heiſsem Wasser ausgewaschen. In dem Filtrate wurde das Baryum, an welchem sämtliche Essigsäure gebunden sein muſste, in üblicher Weise als Baryumsulfat bestimmt und gewogen, und hieraus die Menge der Essigsäure bezüglich des Acetyls berechnet. Vorher war durch Versuche ermittelt, wie viel Säure sich im Destillat befand, wenn reines Convolvulin unter genau denselben Bedingungen, wie die Acetylverbindung verseift und mit Phosphorsäure und Wasser im Wasserdampfstrome destilliert wurde. Diese Säuremenge wurde in Acetyl umgerechnet und von der Gesamtmenge des gefundenen Acetyls in Abrechnung gebracht. Beim Behandeln von reinem Convolvulin wurde soviel Säure im Destillat nach obigem Verfahren gefunden, als entsprach:

1. 4,85 Proz., 2. 5,01 Proz., 3. 4,93 Proz., 4. 4,52 Proz. Acetyl.
Die Mittelzahl aus den Resultaten ist bei untengenannten Analysen schon in Abzug gebracht.

Gefundenes Acetyl:	Berechnet für:
1. 26,14 Proz.	$C_{54}H_{87}(CO \cdot CH_3)_9O_{27}$
2. 24,74 „	24,90 Proz. Acetyl.
3. 25,19 „	

Aus obigen Analysen geht hervor, daſs 9 Acetylgruppen in das Convolvulin eingetreten sind. Es kann auffallen, daſs durch Acetyl mehr Hydroxylwasserstoff ersetzt wird, als durch Benzoyl. Es muſs dieses daraus erklärt werden, daſs das Essigsäureanhydrid

in der Hitze, das Benzoylchlorid dagegen in der Kälte einwirkte. Es scheint thatsächlich noch eine zweite von obiger abweichende Acetylverbindung zu existieren, denn ich erhielt in einem Falle, als ich eine Auflösung von Convolvulin in reinem Essigsäureanhydrid stehen liefs, eine federartige, scheinbar krystallinische Ausscheidung, welche sich in ihren Eigenschaften von obiger weit unterschied, es gelang mir jedoch nicht, bei ferneren Versuchen, dieselbe wieder zu erhalten.

Einwirkung von Aetzalkalien auf Convolvulin.

Verdünnte Aetzalkalien und die Hydroxyde der alkalischen Erden lösen das Convolvulin auf. Beim Ansäuern scheidet sich das Convolvulin jedoch nicht wieder ab, es findet eine tiefergehende Zersetzung statt, indem sich die Salze in Wasser löslicher Säuren bilden. Diese Eigenschaft des Convolvulins wurde schon von Kayser[1]), Mayer[2]) und Anderen gezeigt, auch bei einer späteren Untersuchung von Kromer[3]) bestätigt. Taverne bestreitet diese Reaktion[4]), er behauptet, dafs Zufälle hierbei obwalten, ohne einen Beweis hierfür beizubringen. Kayser und Mayer erforschten, dafs das Convolvulin unter Wasseraufnahme in eine Glycosidsäure überginge, und betrachteten das Convolvulin als ein einfaches Anhydrid dieser Glycosidsäure. Kromer fand zuerst, dafs nebenbei eine flüchtige Säure entstände, und dafs das Convolvulin ein gemischtes Anhydrid beider Säuren wäre. Ich fand, dafs die Reaktion viel komplizierter verlaufe, und sich keineswegs durch eine einfache Gleichung ausdrücken lasse, andererseits aber auch, dafs stets dieselben Zersetzungsprodukte entstehen und keinenfalls vom Zufalle abhingen, wie Taverne behauptet.

Es entstehen durch die Einwirkung von Alkali auf Convolvulin drei Säuren, eine mit Wasserdämpfen flüchtige, und zwei Glycosidsäuren. Meine Angaben wurden später von Kromer[5]), auch die Analysenzahl, wenigstens bei der einen der beiden untersuchten Glycosidsäuren bestätigt, die zweite isolierte wohl Kromer, analysierte sie indessen nicht.

---

1) Annalen 51 pag. 81.
2) Annalen 83 pag. 121.
3) Pharm. Zeitschrift f. Rufsland 1894, pag. 1.
4) Rec. trav. chim. 13, 187—217.
5) Zeitschrift d. allgem. österr. Apothekervereins 1895, 18—25.

Um genannte Reaktion herbeizuführen, bediente ich mich des Baryumhydroxyds, welches sich gut wieder entfernen läfst.

200 g Convolvulin wurden in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Auflösung von Baryumhydroxyd bis zur schwachalkalischen Reaktion versetzt, bei mäfsiger Wärme stehen gelassen, und von Zeit zu Zeit etwas Aetzbarytlösung zugefügt, dafs die Reaktion stets eine schwach alkalische blieb. Nachdem eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, keine Trübung mehr zeigte, wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol abgedampft, das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt und zum Sieden erhitzt. In dem Filtrate wurde das gebundene Baryum mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte in ganz geringem Ueberschufs gefällt, sofort frischgefälltes Bleicarbonat hinzugefügt und so lange digeriert, bis in einer Probe des Filtrates keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtriert, etwas eingedampft, nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtriert und im Wasserbade zu dickem Syrup eingedampft. Das verbleibende Säuregemisch wurde mit Alkohol aufgenommen, mit Aether gefällt, wiederum die vom Aether ausgefällte Säure mit Alkohol aufgenommen und nochmals mit Aether gefällt. Diese Operation wurde sechsmal wiederholt. Zum Schlusse schied sich die Säure weifs und pulvrig ab. Ich will für diese in Aether unlösliche Säure, welche sich als Glycosidsäure erwies und die Hauptmenge ausmachte, den alten Namen Convolvulinsäure beibehalten. Die ätherischen Lösungen, welche zum Ausfällen der Convolvulinsäure gedient hatten, wurden abdestilliert, der restirende, syrupartige Rückstand mit absolutem, über Natrium rektifiziertem Aether aufgenommen, einige Tage absetzen lassen, filtriert, destilliert, der Rückstand nochmals mit absolutem Aether aufgenommen, und das Filtrat abermals destilliert. Die im Kolben verbleibende Säure wurde nun wiederholt mit wenig Aether aufgenommen, mit Petroläther gefällt, zum Schlufs mit Petroläther am Rückflufskühler ausgekocht und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ich schlage für diese Säure, ebenfalls eine Glycosidsäure, welche in Aether löslich, in Petroläther unlöslich ist, den Namen Purginsäure vor. Aus den Petrolätherauszügen wurde der Petroläther abdestilliert, der Destillationsrückstand mit Wasser gemischt und solange mit Wasserdämpfen destilliert,

als noch etwas Saures überging. Das Destillat wurde mit Soda versetzt, zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser aufgenommen, die Natriumsalze mit Salzsäure zerlegt, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung im Wasserbade abdestilliert, die verbleibende flüssige Säure über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Ich will noch erwähnen, dafs ich auch einen Teil der flüchtigen Säure direkt in der Weise darstellte, dafs ich das Gemisch von Baryumsalzen, welches bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Convolvulin resultierte, mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure zersetzte, dafs ein geringer Teil des Baryumsalzes unzersetzt blieb, darauf die flüchtige Säure mit Wasserdämpfen überdestillierte, und wie oben beschrieben, weiter verarbeitete. Es machte sich jedoch bei der langen Einwirkung der Wasserdämpfe eine geringe Spaltung der nicht überdestillierenden Glycosidsäuren bemerkbar. Andere Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien wirkten genau wie Aetzbaryt auf Convolvulin.

Es entstehen also bei der Behandlung des Convolvulins mit einer wässerigen Aetzbarytlösung drei Säuren:

1) eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure,
2) eine in Aether lösliche Glycosidsäure: Purginsäure,
3) eine in Aether unlösliche Glycosidsäure: Convolvulinsäure.

Die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure
Methyläthylessigsäure $C_5 H_{10} O_2$.

Die wie oben beschriebene, über Chlorcalcium getrocknete und destillierte Säure wurde so oft fraktioniert destilliert, bis sie konstant zwischen 175° und 178° überging. Eine farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 755 mm Barometerstand, Thermometer ganz im Dampf, bei 176,5° siedete. Das spezifische Gewicht war bei 13,5° = 0,9433 im Piknometer bestimmt als Mittel aus 2 Bestimmungen.

Lieben und Zeisel[1]) fanden den Sdp. der Methylaethylessigsäure bei 175,9 unter 744 mm Druck. Zur Analyse wurde das Silbersalz dargestellt, indem die wässrige Lösung der Säure mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat gefällt wurde. Der rein

---

[1]) Monatshefte f. Chemie 7,53—74.

weiſse, lichtbeständige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, aus heiſsem Wasser umkrystallisiert und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Fast weiſse Nadeln. Die Analyse ergab:

	Gefunden 1.	2.	3.		Berechnet f. $C_5H_9O_2Ag$	
C	28,48	28,31	28,30 Proz.	C	28,71	Proz.
H	4,30	4,27	4,24 „	H	4,31	„
Ag	51,34	51,38	— „	Ag	51,67	„

Nach den gefundenen Analysenzahlen muſste demnach eine Valeriansäure vorliegen. Nach gefundenen spezifischem Gewicht und Siedepunkt kann von den bekannten Valeriansäuren nur die Isovaleriansäure und die Methylaethylessigsäure in Frage kommen. Beide unterscheiden sich sehr wesentlich durch ihr Calcium-, ihr Baryumsalz und die Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser. Es wurde demnach das Calcium und Baryumsalz dargestellt.

Das Calciumsalz wurde erhalten durch Sättigen der wässerigen Auflösung der flüchtigen Säure mit Calciumcarbonat. Das Filtrat wurde im Vacuum zur Krystallisation eingedampft, es krystallisierte in langen Nadeln. Die Krystalle wurden zwischen Flieſspapier gepreſst und lufttrocken analysiert. Die Wasserbestimmung erfolgte durch Trocknen bei 100°. Der Gehalt an Calcium wurde bestimmt durch Glühen des Salzes im Gebläse im Platintiegel zu Calciumoxyd.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$	
H_2O	27,22	27,32	H_2O	27,11
Ca	11,75	11,63.	Ca	12,05.

Das Baryumsalz wurde in analoger Weise wie das Calciumsalz durch Neutralisation mit Baryumcarbonat und Abdampfen im Vacuum erhalten. Es bildete eine weiſse, gummiartige, durchaus nicht krystallinische Masse. Endlich wurde auch die Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser festgestellt. Hierzu wurde das durch Umkrystallisieren gereinigte Silbersalz in heiſsem Wasser gelöst, bei Zimmertemperatur zwei Tage stehen gelassen und abfiltriert. Von dem Filtrate, welches eine Temperatur von 13,5° hatte, wurden 100 ccm abgemessen, das darin befindliche Silbersalz in üblicher Weise als Chlorsilber ausgefällt, und zur Wägung gebracht.

Gefunden

0,762 AgCl entsprechend 1,03 $C_5H_9O_2Ag$.

Das isovaleriansaure Calcium krystallisiert mit 3 Mol. H_2O, methyläthylessigsaure Calcium mit 5 Mol. H_2O. Das isovaleriansaure Baryum krystallisiert, das methyläthylessigsaure Baryum ist amorph. Endlich ist nach Pagenstecher das isovaleriansaure Silber 0,190 Tl. in 100 Tl. Wasser löslich, das methyläthylessigsaure Silber dagegen 1,15 Tl. in 100 Tl. Wasser von 20°. Es muſs demnach nach obigen Untersuchungen angenommen werden, daſs die gefundene Valeriansäure, die Methyäthylessigsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH \cdot COOH$$

ist. Taverne sowohl, als Kromer, welche ebenfalls diese Säure aus dem Convolvulin isolierten, kamen zu ähnlichen Resultaten, Zahlen und Schlüssen.

Auſserdem stellte ich das spezifische Drehungsvermögen der Säure fest. Im 100 mm Rohr betrug die Drehung bei einer Temperatur von 13° als Mittel aus vier Ablesungen + 17° 0′ für gelbes Natriumlicht, beobachtet im Wildschen Polaristrobometer. Taverne fand mit mir ziemlich übereinstimmend im 100 mm Rohr eine Drehung von + 16° 42′. Kromer dagegen im 100 mm Rohr 12° 41′. Die Beobachtung von Kromer muſs wohl auf einem Irrtum beruhen. Das spezifische Drehungsvermögen nach folgender Formel berechnet:

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha}{l \cdot d} \text{ ist } = + 18° 0.$$

Taverne fand als spezifisches Drehungsvermögen + 17° 30′.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Aether lösliche Glycosidsäure: Purginsäure $C_{25}H_{46}O_{12}$.

Die wie oben ausgeführt, dargestellte, in Aether lösliche, nicht flüchtige Säure, wurde, wie schon erwähnt, durch Behandeln mit Petroläther gereinigt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die praktische Ausbeute betrug aus 200,0 g Convolvulin 25 g Purginsäure, neben circa 125,0 g Convolvulinsäure. Die Purginsäure konnte selbst nach wochenlangem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure nur als eine gelbliche, firniſsartige Masse erhalten werden, welche äuſserst hygroskopisch ist, sich im Wasser mit gelblicher Farbe auflöst, und diesem eine stark saure Reaktion verleiht.

In Alkohol und Aether ist die Purginsäure in jedem Mengenverhältnis löslich. Die alkalisch gemachte wässerige Lösung der Purginsäure mit Fehling'scher Lösung im Wasserbade erwärmt, zeigte nach 10 Minuten noch keine Reduktion. Wurde jedoch die wässerige Lösung zunächst mit Salzsäure gekocht, so schieden sich ölige Tropfen ab, das alkalisch gemachte Filtrat mit Fehling'scher Lösung erwärmt, zeigte sofort eine starke Reduktion. Hieraus geht hervor, daſs die Purginsäure eine Glycosidsäure ist. Die wässerige Lösung wird durch Silbernitratlösung nicht verändert, ammoniakalische Silberlösung reduziert erst beim Erwärmen.

Zur Analyse wurde die Säure in dem Schiffchen, in welchem sie verbrannt werden sollte, bei 50° in einem durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Luftstrome getrocknet. Die Analysen ergaben:

	Gefunden				Berechnet f. d. Formel	
	I.	II.	III.		$C_{25}H_{46}O_{12}$	
C	55,93	55,51	55,96	Proz.	C 55,76	Proz.
H	8,89	8,81	8,88	„	H 8,55	„

Ich schlage demnach für die Purginsäure mit Berücksichtigung der direkten Derivate die Formel $C_{25}H_{46}O_{12}$ vor. Von früheren Untersuchungen liegen bisher keine Resultate und Angaben über die Purginsäure vor.

Purginsaures Baryum $C_{25}H_{44}O_{12}Ba$.

6,0 g Purginsäure wurden in Wasser gelöst, mit Barytwasser alkalisch gemacht, und nach einigem Stehen der Ueberschuſs des Baryums durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat wurde auf die Hälfte eingedampft, nochmals mit Kohlensäure gesättigt, und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der verbleibende Rückstand wurde zerrieben und bei 70° getrocknet. Ein weiſses, amorphes Pulver, sehr hygroskopisch, in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaktion und klar löslich. Zur Analyse wurde das Baryumsalz bei 70° im Luftstrome getrocknet. Das Baryum wurde bestimmt, indem das Salz im Platintiegel verascht, und dann im Gebläse geglüht wurde. Den Rückstand durchfeuchtete ich mit einer reinen Ammoniumcarbonatlösung, glühte nochmals und wog als Baryumcarbonat. Bei der Verbrennung wurde das Salz im Schiffchen mit getrocknetem

Kaliumdichromat überschichtet, um auch die von dem Baryum gebundene Kohlensäure auszutreiben.

	Gefunden				Berechnet f. d. Formel		
	I	II	III		$C_{25}H_{44}BaO_{12}$		
C	44,21	43,85	43,86	Proz.	C	44,58	Proz.
H	6,80	6,73	6,89	„	H	6,54	„
Ba	20,85	20,70		„	Ba	20,35	„

Die Purginsäure ist demnach eine zweibasische Säure.

Tribenzoylpurginsäure $C_{25}H_{43}O_{12}(CO.C_6H_5)_3$.

Die Benzoylierung erfolgte nach Baumann. 5,0 g Purginsäure wurde in Wasser gelöst, mit Kalilauge alkalisch gemacht, Benzoylchlorid hinzugefügt, geschüttelt und dafür Sorge getragen, dafs durch zeitweiligen Zusatz von Kalilauge, die Flüssigkeit stets alkalisch reagierte. Es schied sich Benzoylverbindung als harzartige Masse ab, welche zunächst mit sehr schwach salzsäurehaltigem Wasser, und dann andauernd mit heifsem Wasser ausgewaschen wurde, solange dieses noch sauer reagierte. Alsdann wurde in wenig Alkohol gelöst, und mit heifsem Wasser gefällt, diese Operation wurde so oft wiederholt, bis das Fällungswasser keine Spur einer sauren Reaktion mehr erkennen liefs. Zum Schlufs wurde in wenig Aether gelöst, und wiederholt mit Petroläther gefällt. Die Benzoylverbindung wurde im Vacuum getrocknet, zerrieben und nochmals getrocknet. Sie ist von etwas gelblicher Farbe und besafs die Neigung, harzartig zusammenzufliefsen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Durch die Löslichkeit in Aether unterscheidet sie sich wesentlich von der Benzoylconvolvulinsäure. Die alkoholische Lösung besafs eine saure Reaktion. Zur Analyse wurde sie bei 65° im Luftstrome getrocknet.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden				Berechnet f. d. Formel		
	I	II	III		$C_{25}H_{43}O_{12}(CO \cdot C_6H_5)_3$		
C	65,10	65,35	65,29	Proz.	C	64,82	Proz.
H	7,33	7,36	7,26	„	H	6,82	„

Die Purginsäure enthält demnach 3 durch Benzoyl vertretbare Hydroxylwasserstoffatome. Die Acetylverbindung wurde ebenfalls, und zwar wie die Acetylverbindung des Convolvulins dargestellt, sie war harzartig und wurde wegen ihrer schwierigen Reindarstellung nicht analysiert.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Aether-unlösliche Glycosidsäure:

Convolvulinsäure $C_{45} H_{80} O_{28}$

Die durch Fällung mit Aether erhaltene Convolvulinsäure wurde getrocknet, zerrieben und in einem Apparat, welcher, nach Art des von Soxhlet konstruierten, eine kontinuirliche Aetherextraktion ermöglichte, zwei Tage mit absolutem Aether extrahiert. Die getrocknete Convolvulinsäure war ein schneeweißes, amorphes, leichtes, staubfeines Pulver. Sie war nur sehr wenig hygroscopisch, zum Unterschied zu der nicht durch Aether gereinigten Säure, es muſs die Hygroscopicität demnach lediglich einem Gehalt an Purginsäure zugeschrieben werden. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer, treibt jedoch, wenn auch erst beim Erwärmen, Kohlensäure aus Verbindungen derselben aus. Die Convolvulinsäure ist leicht löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol von 90 Proz., unlöslich in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform und Essigäther. Die Salze der Convolvulinsäure sind in Wasser sämmtlich löslich, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, ebenso in Alkohol von 90 Proz. Die wässrige Lösung alkalisch gemacht und mit Fehling'scher Lösung im Wasserbade erwärmt, zeigt nach 5 Minuten noch keine Reduktion, bei längerem Stehen tritt eine schwache Reduktion auf. Wird jedoch vorher mit Salzsäure gespalten, so tritt mit Fehling'scher Lösung sofort eine Reduktion ein. Es liegt demnach auch in der Convolvulinsäure eine Glycosidsäure vor. Silbernitrat auch in ammoniakalischer Lösung reduziert erst in der Wärme des Wasserbadesr Der Schmelzpunkt war sehr schwer zu beobachten, er liegt ungefäh zwischen 150°—155°.

Eine wässrige Lösung der Convolvulinsäure von 10,137 Proz. lenkte im 200 mm Rohr die Polarisationsebene um 7° 17′ im Wild'schen Polaristrobometer nach links bei Natriumlicht ab· Spec. Gew. der Lösung 1,0225, Temperatur 13°.

Das spezifische Drehungsvermögen, berechnet nach der Formel

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha . 100}{l. p\, d.} \text{ ist demnach } - 34^0\ 68'$$

Kromer fand für die Convolvulinsäure — 31° 33′ (α) D.

Um endgiltig festzustellen, ob die Convolvulinsäure eine einheitliche chemische Verbindung von konstanter Zusammensetzung

sei, oder ob, wie Taverne behauptet, von Zufällen abhängig, stellte ich zweimal die Convolvulinsäure dar: Einmal aus von mir selbst dargestelltem Convolvulin und zweitens aus von E. Merck bezogenem Convolvulin, und analysierte beide Präparate. Das Resultat läst keinen Zweifel darüber. Das zur Analyse dienende Präparat wurde bei 85⁰ getrocknet.

Gefunden I. Präparat aus Merck'schen Convolvulin dargestellt.

I.	II.	Berechnet f. $C_{45}H_{80}O_{28}$	Kromer fand
C 50,76	51,02 Proz.	C 50,56 Proz.	C 51,83 Proz.
H 7,82	7,77 „	H 7,49 „	H 7,89 „

Gefunden II. Präparat, dargestellt aus selbstbereitetem Convolvulin

	I.	II.	III.	IV.
C	51,07	51,04	51,18	51,23 Proz.
H	7,75	7,76	7,73	7,83 „

Ich schlage demnach für die Convolvulinsäure auf Grund der Analysen, seiner Derivate und Spaltungsprodukte die Formel $C_{45}H_{80}O_{28}$ vor.

Convolvulinsaures Baryum $(C_{45}H_{79}O_{28})_2Ba + 2H_2O$.

Das Baryumsalz wurde dargestellt durch Versetzen einer wässerigen Auflösung der Convolvulinsäure mit reiner Aetzbarytlösung bis zur alkalischen Reaktion. Nach zwölfstündigem Stehen wurde mit Kohlensäure gesättigt. Die Mischung wurde einige Zeit im Wasserbade erwärmt, filtriert, nochmals mit Kohlensäure gesättigt, zur Syrupsdicke eingedampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert, im Wasserbade zur Trockne eingedampft, zerrieben und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Ein rein weifses Pulver, welches sich in Wasser klar, farblos und neutral löste, auch in heifsem, 90 prozentigem Alkohol war es löslich, dagegen in Aether unlöslich. Auch hier wurden, um die Gleichmäfsigkeit der Zusammensetzung zu beweisen, 2 Präparate gesondert dargestellt und analysiert.

Zur Analyse wurde das Präparat bei 110⁰ getrocknet. Die Verbrennungsanalyse erfolgte auch hier mit Hilfe von Kaliumdichromat, wie beim purginsauren Baryum. Die Wasserbestimmung wurde in einer besonderen Menge, durch Trocknen bei 110⁰ im Luftstrome, die Baryumsbestimmung als Baryumkarbonat, wie beim purginsauren Baryum angegeben, ausgeführt.

Präparat No. I:

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	
C	47,78	47,73	48,15	Proz.
H	7,24	7,15	7,15	„
Ba	5,66	5,68	—	„
H_2O	1,66	—	—	„

Präparat No. II:

	Gefunden:		
	I.	II.	
C	48,12	48,04	Proz.
H	7,26	7,40	„
Ba	5,69	5,67	„

Berechnet für die Formel $(C_{45}H_{79}O_{28})_2Ba + 2H_2O$			Gefunden von Kromer		
C	47,55	Proz.	C	48,26	Proz.
H	6,96	„	H	7,45	„
Ba	6,03	„	Ba	6,15	„
H_2O	1,58	„			

Convolvulinsaures Calcium $(C_{45}H_{79}O_{28})_2Ca$.

Dasselbe war in analoger Weise wie das Baryumsalz dargestellt worden, nur wurde an Stelle des Aetzbarytwassers, Kalkmilch genommen. Die weitere Reinigung erfolgte, wie beim convolvulinsauren Baryum angegeben. Weifses, amorphes, in Wasser klar und neutral lösliches Pulver. Das Salz wurde bei 110° getrocknet. Die Bestimmung erfolgte als Calciumoxyd.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{45}H_{79}O_{28})_2Ca$
Ca	1,62	1,65	1,84 Ca

Weitere Salze der Convolvulinsäure: Kaliumsalz. Dasselbe wurde erhalten durch Umsetzen des Baryumsalzes mit Kaliumsulfat, Eindampfen des Filtrats zur Trockne, Aufnehmen mit heifsem Alkohol und Abdampfen des Filtrats zur Trockne. Weifses amorphes Pulver.

Das Bleisalz, erhalten durch Fällen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiessig, ist ein harzartiger, unlöslicher Niederschlag, welcher, da er sich nicht gut auswaschen läfst, nicht analysiert wurde. Das Silbersalz und Kupfersalz, erhalten durch Umsetzen des Baryumsalzes mit den entsprechenden Sulfaten, sind in Wasser löslich, aber

nicht beständig. Sie zersetzen sich schon beim Eindampfen im Wasserbade.

Aus obigen Analysen der freien Säure, der Salze und namentlich des Baryumsalzes geht einmal hervor, dafs die Convolvulinsäure eine einbasische Säure ist, ferner, dafs es eine einheitliche chemische Verbindung ist, und aufserdem, dafs sie nur eine Reihe von Salzen mit einheitlichem Metallgehalt, und nicht neutrale und saure Salze bildet, wie dieses Mayer früher behauptete.

Tetrabenzoylconvolvulinsäure $C_{45}H_{76}O_{28}(CO.C_6H_5)_4$.

Convolvulinsaures Kali wurde in Wasser gelöst, mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit Benzoylchlorid geschüttelt und zeitweise etwas Kalilauge zugefügt, so dafs die Flüssigkeit stets alkalisch reagierte. Es schied sich eine weifse, porzellanartige Masse ab, welche zunächst mit heifsem Wasser ausgewaschen und so oft in wenig Alkohol gelöst und mit lauwarmem Wasser gefällt wurde, bis das Fällungswasser keine Spur einer sauren Reaktion mehr zeigte. Zum Schlufs wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Petroläther mehrmals ausgeschüttelt, im Vacuum getrocknet, zerrieben und nochmals getrocknet. Die Waschwässer zeigten ebenso wenig als das fertige Präparat mit Fehling'scher Lösung eine Reduktion. Die Benzoylverbindung ist ein weifses, lockeres, amorphes Pulver, geruchlos, in Alkohol und Chloroform mit saurer Reaktion löslich, in Wasser, Aether, Petroläther unlöslich. Mit Wasser gekocht, besafs das Filtrat neutrale Reaktion, es verbrannte ohne Asche. Schmelzpunkt 115 bis 118°. Die Analysen ergaben:

	Gefunden:				Berechnet für die Formel:
	I.	II.	III.		$C_{45}H_{76}O_{28}(CO.C_6H_5)_4$.
C	58,29	58,45	58,75	Proz.	C 59,03 Proz.
H	6,92	6,84	6,96	"	H 6,47 "

Octacetylconvolvulinsäure $C_{45}H_{72}O_{28}(CO.CH_3)_8$

6,0 g Convolvulinsäure wurden mit 12,0 frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 3,0 g geschmolzenem Natriumacetat im zugeschmolzenem Rohr sechs Stunden auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser eingegossen und dann genau so gereinigt, wie oben bei der Benzoylconvolvulinsäure angegeben, zum

Schlufs wurde in Alkohol aufgelöst, mit Tierkohle entfärbt, konzentriert und mit Wasser gefällt. Die Acetylverbindung fiel als ein weifses Pulver aus, welches im Vacuum getrocknet wurde. Es ist ein weifses lockeres Pulver, dessen vortreffliche äussere Eigenschaften vermuten liefsen, dafs es krystallisiert erhalten werden könnte, dieses gelang mir jedoch nicht. Die Acetylverbindung war in Alkohol leicht mit saurer Reaktion löslich, in Petroläther und Wasser unlöslich. Mit Wasser gekocht, reagiert das Filtrat neutral und hinterläfst beim Verdampfen keinen Rückstand. Die Bestimmung der Anzahl der Acetylgruppen erfolgte nach der Methode von Hertzig, wie oben beim Acetylconvolvulin angegeben.

Gefunden Acetyl ($CO\,CH_3$)		Berechnet für die Formel
I	II	$C_{45}H_{72}O_{28}(CO\,CH_3)_8$
23,94	24,06	24,50

Nicht darstellen konnte ich trotz vielfacher Bemühungen die Ester der Convolvulinsäure und die dem Tribromconvolvulin entsprechende Bromverbindung. Beim Bromieren trat stets eine Spaltung auf. Auch bei der Convolvulinsäure treten dieselben Verhältnisse wie beim Convolvulin auf, dafs durch Benzoyl weniger Hydroxylwasserstoff ersetzt wird, als durch Acetyl. Die Erklärung dürfte dieselbe sein, wie für diese Erscheinung beim Convolvulin, nämlich die Convolvulinsäure enthält 8 Hydroxylgruppen, von welchen vier leichter angreifbar sind, als der Rest.

Spaltungsprodukte der Purginsäure durch Mineralsäuren.

Die Purginsäure wird durch verdünnte Mineralsäuren nur sehr schwierig vollkommen gespalten. 100,0 g Purginsäure wurden mit der fünffachen Menge Wasser und 25,0 g Schwefelsäure gemischt und durch das Gemisch 2 Tage lang überhitzte Wasserdämpfe geleitet. Die überhitzten Wasserdämpfe erzeugte ich in der Weise, dass ich in einem Kessel Wasser verdampfte und die Wasserdämpfe durch eine mit einem Dreibrenner erhitzte, spiralig gewundene Kupferröhre und dann in den Kolben, in welchem sich die zu spaltende Flüssigkeit befand, leitete.

Das Destillat besass schwach saure Reaktion, es schwammen in demselben Oeltröpfchen, welche eine stark saure Reaktion be-

sassen. Es wurde das Destillat mit Natronlauge alkalisch gemacht, auf ein kleines Volumen eingedampft, und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Es schied sich eine ölartige Säure ab, welche sich als in Petroläther leicht löslich erwies, sie wurde zur weiteren Verwendung aufbewahrt und wie unten beschrieben weiter gereinigt.

In dem Destillationskolben schwamm auf der gefärbten, wässerigen, schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit, in welcher Zucker durch Fehling'sche Lösung mit Leichtigkeit nachgewiesen werden konnte, ein dickflüssiges, bräunliches Oel.

Dieses Oel wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung so oft mit Wasser ausgeschüttelt, als das Wasser noch eine Zuckerreaktion oder Schwefelsäurereaktion gab, und der Aether verdunstet. Der Rückstand besass saure Reaktion, die alkalische Lösung desselben, mit Fehling'scher Lösung erwärmt, gab keine Zuckerreaktion. Erhitzte ich jedoch vorher etwas von dem Rückstand mit Salzsäure, so erhielt ich nunmehr eine deutliche Zuckerreaktion mit Fehling'scher Lösung. Die im Destillationskolben rückständige Säure war also nach zweitägigem Erhitzen im stark überhitzten Wasserdampfstrome noch nicht vollständig gespalten, sie war demnach äusserst resistent. Es lässt sich dieses nur dadurch erklären, dass die abgespaltene, im Wasser nicht lösliche Säure von der noch ungespaltenen Säure in sich einschliesst.

Um die vollständige Spaltung herbeizuführen, löste ich nunmehr die Gesamtmenge der nicht flüchtigen Säure in Alkohol, fügte 10 Proz. Salzsäure hinzu und erhitzte die Mischung in einer Druckflasche einen Tag im Wasserbade. Den Inhalt der Druckflasche verdünnte ich mit Wasser und dampfte den Alkohol im Wasserbade vollkommen ab. Die sich an der Oberfläche abscheidende Säure wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung einige Male mit Wasser ausgeschüttelt, und der Aether verdunstet. Bei der Spaltung der Säure mit Alkohol und Salzsäure musste ein grosser Teil der Fettsäure in den Aethylester übergegangen sein. Um diesen zu zerlegen, löste ich die vom Aether befreite Säure in Alkohol und verseifte mit alkoholischer Kalilauge in einer Druckflasche, verdünnte die alkoholische Seifenlösung mit Wasser, befreite die Lösung durch Erwärmen von Alkohol und zersetzte die Kalisalze mit Schwefelsäure. Die abge-

schiedene Säure wurde nochmals mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Thierkohle entfärbt. Zum Schluss schüttelte ich das Filtrat mehrmals mit Wasser aus und verdunstete den Aether. Die hinterbliebene flüssige Säure wurde mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt, und im Wasserbade getrocknet. Beim Erkalten erstarrte sie in kleinen, feinen Blättchen, sie enthielt nunmehr weder freien, noch gebundenen Zucker. Es resultierten also bei der Spaltung der Purginsäure mit Mineralsäuren

1. Ein Zucker,
2. Eine mit Wasserdämpfen flüchtige, in Petroläther leicht lösliche Säure,
3. Eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Petroläther unlösliche Säure.

Die, bei der Spaltung entstehende, mit Wasserdämpfen flüchtige Säure: Decylensäure $C_9H_{17}COOH$.

Das Destillat, auf welchem Oeltropfen von saurer Reaktion umherschwammen, war, wie schon erwähnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf ein kleines Volumen eingedampft worden. Die Lösung, welche die Natronsalze enthielt, wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und die abgeschiedene Säure mit Petroläther aufgenommen. Die Petrolätherlösung schüttelte ich mehrmals mit Wasser aus, filtrierte und entfernte den Petroläther durch Abdestillieren. Der verbleibende Rückstand wurde unter Minderdruck destilliert. Bei 135 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 160° und 180° über. Es wurde nochmals unter demselben Druck destilliert, der Siedepunkt lag ziemlich konstant bei 176°. Es trat bei der Destillation nur eine sehr geringe Zersetzung ein. Die Gesamtmenge der erhaltenen Säure betrug etwa 6,0 g. Es war eine wasserhelle Flüssigkeit, welche in Wasser kaum, leicht in Alkohol, Aether und Petroläther löslich war, die Lösungen röteten intensiv blaues Lackmuspapier. Die Säure wurde bei —25° fest zu einer weifsen krystallinischen Masse, welche jedoch schon bei ungefähr —10° wieder flüssig wurde. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck erleidet sie eine starke Zersetzung.

Das Silbersalz $C_9H_{17}.COOAg$.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in Wasser verteilt, mit Ammoniak neutralisiert, und mit Silbernitratlösung gefällt. Das entstandene Silbersalz, welches als ein weifser Niederschlag ausfiel, wurde dreimal mit heifsem Wasser dekantiert, abgesaugt, zuerst mit heifsem Wasser, dann mit Alkohol und schliefslich nochmals mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wurde zwischen Thonplatten geprefst, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Nach dem Trocknen war das Silbersalz weifs, mit einem Stich ins Bläuliche.

	Gefunden				Berechnet f. d. Formel		
	I.	II.	III.		$C_{10}H_{17}O_2Ag$		
C	43,49	43,53	—	Proz.	C	43,32	Proz.
H	6,41	6,22	—	„	H	6,14	„
Ag	38,53	38,57	38,50	„	Ag	38,99	„
					O	11,55	„
						100,00	Proz.

Das Baryumsalz $(C_9H_{17}COO)_2Ba$. Die Säure wurde in Wasser verteilt, mit Ammoniak neutralisiert und mit Chlorbaryum gefällt. Das Baryumsalz schied sich teilweise in weifsen Flocken aus, zum anderen Teil schied es sich beim Stehen in weifsen Nädelchen ab, es wurde mit Wasser ausgewaschen und zweimal aus heifsem, 90 Proz. Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es sich in weifsen Flocken beim Erkalten abschied. Es wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Gefunden		Berechnet für die Formel
I.	II.	$(C_{10}H_{17}O_2)_2Ba$
Ba 28,52	28,58 Proz.	28,84 Proz. Ba.

Jodaddition.

Es ergiebt sich aus der Analyse des Silber- und Baryumsalzes, dafs eine einbasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen und 2 Sauerstoffatomen vorliegt, es lag nun noch die Frage nach der Anzahl der Wasserstoffatome vor, ob 18 oder 20 Wasserstoffatome vorhanden sind, was aus der Analyse weniger deutlich ersichtlich ist. Bei der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials mufste ich von der direkten Behandlung mit Brom oder Jod absehen. Ich wählte, um genannte Frage zu entscheiden, die Hübl'sche

Jodlösung, welche ich mir in bekannter Weise herstellte. Hübl'sche Jodlösung wirkt bekanntlich auf ungesättigte Säuren nach folgender Formel wie das Chlorjod.

$$C_{10}H_{18}O_2 + Cl + J = C_{10}H_{18}(ClJ)O_2$$ [1]

Dafs die Hübl'sche Jodlösung kurz vor dem Gebrauche eingestellt wurde, ist wohl selbsverständlich.

Es wurde gefunden:

0,2710 Substanz addierten 0,2238 J.
Die Jodzahl ist demnach 82,58.
0,2146 Substanz addierten 0,1772 J.
Die Jodzahl ist demnach 82,57.

Es enthält demnach die Säure eine doppelte Bindung, und ist ihr die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ zu erteilen.

Es wurde auch versucht, die Säure mit Jod und amorphem Phosphor zu reduzieren, leider explodierten beide Röhren mit Inhalt im Bombenofen und war genügendes Material zur Wiederholung des Versuches nicht vorhanden. Es stand mir auch nicht genügend Material zur Verfügung, um die Konstitution der Decylensäure festzustellen, ob eine von den drei bekannten flüssigen Decylensäuren, ob die Amydecylensäure, die Amenylvaleriansäure, oder die Decylensäure von der Formel $C_6H_{13} - CH = CH - CH_2 . COOH$ vorliegt.

Die bei der Spaltung der Purginsäure entstehende mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure: Oxylaurinsäure $C_{11}H_{22}(OH).COOH$.

Die, wie oben beschrieben erhaltene Säure wurde nochmals gereinigt, indem ich sie in das Natronsalz überführte, die Lösung des Natronsalzes mit Bleiacetat fällte, und das erhaltene Bleisalz zweimal aus viel heifsem Wasser umkrystallisierte. Das Bleisalz schied sich aus heifsem Wasser in feinen glänzenden Nadeln ab. Dieses Bleisalz wurde abgesaugt, ausgewaschen und dann durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure zerlegt. Die abgeschiedene Säure wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung einige Male mit Wasser ausgewaschen, der Aether verdunstet und die Säure im Wasserbade getrocknet. Sie erstarrte beim Erkalten zu einer nur

[1] L. de Koninck, Chem. Centralblatt 90. 448.

sehr schwach gelblichen, von feinen Blättchen durchsetzten krystallinischen Masse, welche im Wasser und Petroläther unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether war.

Das Silbersalz $C_{11}H_{22}(OH)COOAg$.

2,0 g der Säure wurde in warmem Wasser verteilt, die Mischung mit Ammoniak neutralisiert und das Filtrat mit Silbernitratlösung im Ueberschuſs gefällt. Der rein weiſse Niederschlag wurde dreimal mit warmem Wasser dekantiert, abgesaugt, mit warmem Wasser, darauf mit Alkohol und schlieſslich wiederum mit Wasser ausgewaschen, zwischen Thonplatten gepreſst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Silbersalz war weiſs mit einem geringen Stich ins Bläuliche. Die Analysen ergaben:

Gefunden Präparat No. 1					Berechnet für die Formel $C_{12}H_{23}O_3Ag$.		
	I	II	III				
C	44,25	44,62	—	Proz.	C	44,55	Proz.
H	7,11	7,21	—	„	H	7,12	„
Ag	33,08	32,94	33,01	„	Ag	33,47	„
		Präparat No. 2			O	14,86	„
Ag	33,56 Proz.					100,00	Proz.

Das Kupfersalz $(C_{11}H_{22}(HO)COO)_2Cu$.

1 g Säure wurde in Wasser verteilt mit Ammoniak neutralisiert und mit Kupfersulfatlösung gefällt. Das Kupfersalz schied sich in grünen Flocken ab; der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, und darauf in heiſsem 96 proz. Alkohol gelöst. Das Salz löste sich in Alkohol mit grüner Farbe, als ich jedoch versuchte, die Lösung einzudampfen, machte sich eine Zersetzung unter Braunfärbung bemerkbar. Ich verfuhr daher nun in der Weise, daſs ich die konzentrierte unzersetzte alkoholische Lösung in Wasser eingoſs das abgeschiedene Kupfersalz absaugte und im Vacuum über Schwefelsäure trocknete; es besaſs eine grünspanartige Farbe.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daſs ich die abgewogene Menge des Kupfersalzes mit rauchender Salpetersäure behandelte, um die organische Substanz zu oxydieren; die Salpetersäure wurde etwas abgedampft, der Rückstand mit 100 ccm Wasser aufgenommen und das Kupfer aus der Lösung bei einer Stromdichte von 0,5 Ampére elektrolytisch abgeschieden.

Gefunden:		Berechnet für die Formel:
I.	II.	$(C_{12}H_{23}O_3)_2Cu$
Cu 12,54	12,59 Proz.	12,87 Proz. Cu.

Auf Grund des Silber- und Kupfersalzes kommt der erhaltenen Säure die Formel $C_{11}H_{23}O \cdot COOH$ zu, die Säure ist daher eine einbasische. Sie enthält ferner keine doppelte Bindung, denn sie addierte kein Jod, wie durch das Verhalten gegen Hübl'sche Jodlösung festgestellt wurde.

Durch Umsetzen des Silbersalzes mit Jodmethyl konnte ich schon in der Kälte den Methyläther der Säure erhalten. Nach eintägigem Stehen war die Einwirkung vollendet. Ich nahm das Reaktionsprodukt mit Aether auf, filtrierte von dem ausgeschiedenen Jodsilber, dampfte im Wasserbade ab, um von überschüssigem Jodmethyl zu befreien und nahm den Rückstand nochmals mit Aether auf. Die ätherische Lösung wurde mit sehr verdünnter Sodalösung, dann mit reinem Wasser geschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand im Wasserbade getrocknet. Eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei — 25° fest wurde, bei ungefähr — 5° jedoch schon wieder schmolz; da die Menge zu gering war, um sie durch Destillieren unter Minderdruck reinigen zu können, wurde der Methyläther nicht analysiert.

Monobenzoyloxylaurinsäure $C_{11}H_{22}O(COC_6H_5)CO \cdot OH$

2,5 g der Säure wurden in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Benzoylchlorid geschüttelt und zeitweilig etwas Natronlauge zugefügt, dafs die Flüssigkeit stets schwach alkalisch reagierte, erst zum Schlusse der Operation besass sie eine schwach saure Reaktion. Es schied sich das Reaktionsprodukt in Flocken aus, welche von der Flüssigkeit getrennt, und so oft mit heifsem Wasser ausgeschüttelt wurden, als das Waschwasser noch sauer reagierte, zum Schlusse wurde aus 50 Proz. Alkohol umkrystallisiert. Anfangs blieb die umkrystallisierte Säure flüssig, nach zweitägigem Stehen wurde sie fest und zwar erstarrte sie zu federartigen Krystallnädelchen. Sie wurde abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Wurde eine kleine Menge mit Wasser gekocht, und nach dem Erkalten filtriert, so hatte das Filtrat eine neutrale Reaktion. Es war also weder freie Benzoësäure beigemischt, noch

löste sich die Säure selbst in Wasser; die alkoholische Lösung reagierte sauer. Der Schmelzpunkt lag bei 41,5⁰. Ich will bemerken, daſs der Schmelzpunkt hier sowohl, als bei der folgenden Fettsäuren und deren Verbindungen im Roth'schen Apparat und zwar in doppelseitig offenen Capillaren nach 24 stündigem Liegen ausgeführt wurde. Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für die Formel: $C_{12}H_{23}O_3(CO\,C_6H_5)$
C 70,83	C 71,25
H 9,03	H 8,75
	O 20,00
	100,00

Es ergiebt sich aus den Analysenzahlen, dass eine Benzoylgruppe eingetreten ist, es muss desshalb in der gefundenen Säure eine Hydroxylgruppe vorhanden sein, und ihr nach den Analysenwerten die Formel $C_{11}H_{22}(OH)\,COOH$, das heiſst die einer Oxylaurinsäure zuertheilt werden.

Mit der von Winkler[1]) durch Synthese erhaltenen Diisoamyloxalsäure $C_{12}H_{24}O_3$ ist sie jedoch nicht identisch, denn diese schmilzt erst bei 122⁰.

Ich will noch bemerken, daſs Untersuchungen über die Spaltungsprodukte der Purginsäure ebensowenig, als über die Purginsäure selbst bisher vorliegen.

Spaltungsprodukte der Convolvulinsäure durch Mineralsäuren.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird die Convolvulinsäure im Sinne folgender Gleichung gespalten:

$$C_{45}H_{80}O_{23} + 5\,H_2O = 5\,C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{30}O_3.$$

Zur Spaltung der Convolvulinsäure wurde anfänglich so verfahren, daſs je 50,0 g Convolvulinsäure in 200,0 g Wasser aufgelöst, mit 5,0 g Schwefelsäure versetzt und in der Wärme des Wasserbades in einer Druckflasche gespalten wurden. Es schied sich nach 2 Stunden am Boden der Flasche ein hellgelbes Oel ab, welches bei weiterem Erhitzen unter Umschütteln nach 6 Stunden an der Oberfläche schwamm. Beim Erkalten erstarrte die fettartige Schicht krystallinisch und die wässerige Schicht war von feinen Krystall-

[1]) Winkler, Annalen 18/310.

nädelchen durchsetzt. Das erhaltene Spaltungsprodukt wurde wie unten beschrieben gereinigt.

Es läfst sich jedoch auf diese Weise keine absolute Spaltung erzielen.

Im weiteren Verlaufe der Arbeit verfuhr ich daher in ganz ähnlicher Weise wie bei der Spaltung der Purginsäure angegeben. 200,0 g durch Fällen mit Aether gereinigter Convolvulinsäure wurden in einem Liter Wasser gelöst, 20,0 g Schwefelsäure zugefügt und einen Tag durch überhitzte Wasserdämpfe, welche ich, wie bei der Purginsäure beschrieben, erzeugte, erhitzt. Schon nach kurzem Erhitzen trübte sich das Gemisch, es schieden sich ölige Tropfen ab, welche sich nach dem Abstellen des Wasserdampfes zu einer bräunlichen öligen Flüssigkeit verdichteten, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte. Das Destillat reagierte nicht sauer. Die unter dem Fett befindliche schwefelsäurehaltige Flüssigkeit enthielt einen Fehling'sche Lösung reduzierenden Zucker in grofsen Mengen. Der feste in Wasser schwer lösliche Körper, welcher sich nach späteren Untersuchungen als eine Fettsäure erwies, wurde abgehoben, mit warmem Wasser so oft umgeschmolzen, bis sich im Waschwasser weder Zucker noch Schwefelsäure nachweisen liefsen, darauf in Alkohol gelöst und mit Tierkohle unter Digerieren entfärbt. Das Filtrat machte ich mit Kalilauge schwach alkalisch, verdünnte mit Wasser, verdunstete den Alkohol, und zerlegte den Rückstand mit Salzsäure. Die abgeschiedene Fettsäure wurde durch Umschmelzen mit Wasser und dreimaliges Umkrystallisieren aus heifsem 50 proz. Alkohol gereinigt; sie schied sich beim Erkalten des Alkohols in federförmig verzweigten Nädelchen ab. Es resultierte also bei der Spaltung der Convolvulinsäure

1. Ein Zucker,
2. Eine Fettsäure: Convolvulinolsäure.

Einen Körper, welcher dem „Convolvulinol" Meyer's von indifferenten Eigenschaften entsprechen würde, konnte ich nicht auffinden.

Convolvulinolsäure $C_{15}H_{30}O_3$.

Die erhaltene Säure war rein weifs; im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hatte sie einen Schmelzpunkt von 45,5°. Sie würde also ungefähr der Säure entsprechen, welche Kromer bei der Spal-

tung fand. Kromer fand einen Schmelzpunkt von 46⁰. Als ich jedoch die Säure analysierte, fand ich so schwankende Analysenzahlen, dafs ich keine reine Verbindung vor mir haben konnte. Ich fand:

	I	II	
C	66,88	67,07	Proz.
H	11,22	11,18	„

Als ich dieselbe analysierte Säure nochmals aus 50 proz. Alkohol umkrystallisierte, erhielt ich folgende Zahlen:

	I	II	
C	67,59	67,77	Proz.
H	11,20	11,23	„

Ich prüfte daher die Säure auf ihre Reinheit, indem ich 10 g Säure in 300ccm Alkohol löste und in der Wärme mit 2 g Baryumacetat, also einer unzureichenden Menge, fällte. Beim Erkalten schied das Baryumsalz in Nadeln ab, es wurde aus heifsem Alkohol umkrystallisiert, getrocknet und mit Salzsäure zerlegt. Die abgeschiedene Säure hatte nunmehr einen Schmelzpunkt von 48⁰, die Säure, welche ich aus der folgenden fraktionierten Fällung mit Baryumacetat erhielt, nur einen Schmelzpunkt von 45⁰. Es lag demnach keine einheitliche Fettsäure vor. Es wurde nunmehr zur weiteren Reinigung der langwierige Weg der fraktionierten Fällung mit Baryumacetat nach Heintz [1]) betreten.

Hierzu wurde so verfahren, dafs ich 50,0 g Säure in 500,0 g 90 prozentigem Alkohol löste, die Lösung wurde durch Auflösungen von 3,0 g Baryumacetat in wenig Wasser in vier Fraktionen partiell gefällt, der Rest der Säure wurde mit Barytwasser ausgefällt. Die Baryumsalze der ersten und zweiten Fraktion wurden vereinigt, aus Alkohol umkrystallisiert und mit sehr verdünnter Salzsäure zerlegt. Die erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 48⁰ wurde wieder in Alkohol gelöst und nochmals in vier Fraktionen zerlegt, wie vorhin verfahren, und zum dritten Male fraktioniert, sodafs im ganzen 12 Fraktionen hergestellt wurden. Ich erhielt zum Schlufs aus dem zuerst ausgefallenen Baryumsalz der letzten Fraktionierung eine Säure vom Schmelzpunkt 51,5⁰. Kromer fand 46⁰, Taverne, welcher eben diese Säure durch Destillation ihres Methyläthers reinigte, mit mir ziemlich übereinstimmend 50.5⁰. Der Schmelzpunkt meiner Säure

[1]) Heintz. Journ. pr. Chem. Bd. 66, pag. I.

blieb auch konstant nach nochmaligem Verseifen der Säure, bei der Umkrystallisation aus 50% Alkohol, und auch bei der Prüfung durch partielle Fällung hatten die Säuren aus drei Fraktionen denselben Schmelzpunkt. Die Säure krystallisierte aus heißem 50 prozentigem Alkohol beim Erkalten in feinen dünnen Nädelchen. Sie schmolz zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer harten, vollkommen geruchlosen porzellanweißen Masse von strahlig krystallinischem Gefüge erstarrte. Sie war sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Petroläther, leicht in heißem Petroläther und Aether, aus welchem sie sich gelatinös abschied, in jedem Verhältnis in Alkohol.

Das Silbersalz $C_{15}H_{29}O_3Ag$

3,0 g reiner Säure wurden in warmem Wasser verteilt, Ammoniak in der Wärme bis zur schwach alkalischen Reaktion zugefügt und in der Wärme mit Silbernitratlösung gefällt. Nach dem Erkalten wurde der weiße Niederschlag dreimal mit Wasser dekantiert, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, mit Alkohol abgespült, zwischen Fließpapier gepreßt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Ich stellte außerdem ein Silbersalz von einer reinen fraktionierten Säure, von einer anderen Darstellung herrührend, in etwas abweichender Weise dar, indem ich die alkoholische Lösung der Säure mit Silbernitratlösung versetzte, mit Ammoniak neutralisierte, den Niederschlag erst mit Alkohol und darauf mit Wasser auswusch und nach dem Abpressen zwischen Thonplatten trocknete. In beiden Fällen war das Silbersalz weiß, und färbte sich erst beim längeren Liegen etwas rosa. Beide Salze wurden analysiert:

	Gefunden *Präparat Nr. I.* I	II	Kromer fand als Mittel von 4 Analysen	Berechnet für die Formel $C_{15}H_{29}O_3Ag$	Berechnet für die Formel $C_{16}H_{29}O_3Ag$
C	48,82	48,85 Proz.	C 50,19 Proz.	C 49,31 Proz.	C 50,92 Proz.
H	8,16	8,03 „	H 8,32 „	H 7,95 „	H 7,70 „
Ag	29,46	29,43 „	Ag 27,12 „	Ag 29,59 „	Ag 28,65 „

	Präparat Nr. II. I	II	Taverne fand
C	48,84	48,81 Proz.	
H	8,06	7,92 „	Ag 29,5
Ag	29,38	29,42 „	

Die Säure ist demnach eine einbasische, dem Silbersalz muß die Formel $C_{15}H_{29}AgO_3$ zuertheilt werden. Taverne fand dieselbe

Formel, Kromer jedoch stellte die Formel $C_{16}H_{29}AgO_3$ auf. Einmal glaube ich jedoch nicht, daſs Kromer nach seiner Reinigungsmethode die reine Säure erhalten haben kann, andererseits müſste dann in dieser Säure eine ungesättigte Säure vorliegen, was keineswegs der Fall ist, da ein Versuch mit Hübl's Jodlösung ergab, daſs sie kein Jod addierte. Ein direkter Versuch mit Brom zeigte, daſs Brom substituierend einwirkt, es ist demnach die Säure zweifellos eine gesättigte.

Das Barymsalz $(C_{15}H_{29}O_3)_2Ba$.

Die Säure wurde in warmem Wasser vertheilt, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag mehrmals mit Wasser dekantiert, ausgewaschen, einmal aus 50prozentigem Alkohol und zweimal aus heiſsem 90prozentigem Alkohol umkrystallisiert, und im Vacuum getrocknet. Das Salz krystallisierte aus Alkohol in Nädelchen.

Gefunden			Kromer fand f. d. Formel	Berechnet f. d. Formel
	I	II	$(C_{16}H_{29}O_3)_2Ba + 2H_2O$	$(C_{15}H_{29}O_3)_2Ba$
C	54,89	54,87 Proz.	C 53,56 Proz.	C 55,30 Proz.
H	8.92	8,83 „	H 8.28 „	H 8,91 „
Ba	21,25	21,32 „	Ba 19,27 „	Ba 21,04 „

Taverne fand: Ba 20,8 Proz.

Der Aethyläther $C_{15}H_{29}O_3 . (C_2H_5)$.

Die alkoholische Auflösung der Säure sättigte ich mit Salzsäuregas unter Abkühlung, lieſs einen Tag stehen, goſs die salzsäurehaltige Mischung in kaltes Wasser ein und wusch den sich abscheidenden Aether zuerst mit lauwarmem Wasser, dann mit sehr wenig Soda enthaltendem Wasser und schlieſslich mit reinem Wasser so lange aus, als das Waschwasser noch Salzsäure enthielt. Der erhaltene Aethyläther krystallisierte beim Trocknen über Schwefelsäure in farblosen Blättchen aus. Diese wurden bei Winterskälte zwischen Flieſspapier stark gepreſst, aus Petroläther umkrystallisiert und nochmals zwischen Flieſspapier gepreſst. Vollkommen farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 22,5°.

Auch durch Umsetzen des Silbersalzes mit Jodäthyl erhielt ich den Aethyläther; die Umsetzung erfolgt beim Umschütteln in der Kälte fast momentan.

	Gefunden		Berechnet f. d. Formel
	I	II	$C_{15}H_{29}O_3 . (C_2H_5)$
C	70,82	71,20 Proz.	C 71,33
H	11,72	11,67 „	H 11,89.

Behandlung der Säure $C_{15}H_{30}O_3$ mit Bromwasserstoff.

6,0 g Säure in 10 g Eisessig gelöst, wurden unter Abkühlen mit reinem über Phosphor geleiteten und über Chlorcalcium getrocknetem Bromwasserstoff gesättigt. Die Mischung blieb in der Kälte 12 Stunden stehen, wurde dann in kaltes Wasser eingegossen, die abgeschiedene Verbindung abgehoben, in Petroläther gelöst und so oft mit Wasser die Petrolätherlösung geschüttelt, bis das abfließsende Wasser keine Spur mehr von Bromwasserstoff enthielt. Das Filtrat wurde von Petroläther durch Verdunsten befreit, und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Bromverbindung war ein gelbliches Oel, welches bei niedriger Temperatur in Nadeln erstarrte, sie war in Alkohol, Aether und kaltem Petroläther in jedem Mengenverhältnis löslich.

Die qualitative Analyse ergab einen Bromgehalt in beträchtlichen Mengen. Es konnte nun der Bromwasserstoff entweder addiert worden sein, dann müfste eine ungesättigte Säure vorliegen, oder er konnte substituierend auf eine Hydroxylgruppe gewirkt haben[1]). Es wurde aber festgestellt, wie oben bei der Analyse des Silbersalzes erwähnt, dafs die Säure weder Jod noch Brom addierte, sie ist demnach eine gesättigte und die Einwirkung des Bromwasserstoffs mufs nach folgender Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_{15}H_{30}O_3 + HBr = C_{15}H_{29}BrO_2 + H_2O.$$

Die Brombestimmung wurde hier nach Schiff-Piria[2]) durch Glühen mit einem Gemisch von Soda und Aetzkalk ausgeführt.

Gefunden	Berechnet f. $C_{15}H_{29}BrO_2$
I. 24,59 Proz. Brom	24,92 Proz. Brom.
II. 24,63 „ „	

Auch beim Behandeln der Säure mit rauchender Chlorwasserstoffsäure bei 100°, entsteht analog eine gleichfalls flüssige Chlorverbindung $C_{15}H_{29}ClO_2$.

1) Kekulé Annal. Chem. 130, pag. 11.
2) Annalen 195, 293.

Ich will noch an dieser Stelle erwähnen, daſs durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Jalapinolsäure dem Spaltungsprodukt des Jalapins unter denselben Bedingungen ebenfalls eine Bromverbindung entsteht, diese ist jedoch gut krystallisiert und hatte einen Schmelzpunkt von ca. 10°. Ob diese ebenfalls durch Substitution einer Hydroxyl-Gruppe entstanden ist, oder durch Addition von Bromwasserstoff, muſs ich noch dahingestellt sein lassen.

Nach vorstehender Reaktion der Säure $C_{15}H_{30}O_3$ mit Bromwasserstoff, glaubte ich mit Sicherheit annehmen zu müssen, daſs das eine Sauerstoff-Atom als Hydroxyl-Gruppe in der Säure auftritt. Taverne nimmt dasselbe an, und zwar schlieſst er aut das Vorhandensein daraus, daſs er bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ erhalten hat. Ich versuchte den Beweis direkt zu führen, indem ich das Wasserstoff-Atom der Hydroxyl-Gruppe durch Benzoyl ersetzen wollte, dieses gelang mir jedoch nicht, trotz vielfacher Versuche. Ebensowenig konnte ich mit Hülfe von Natriumethylat und Jodmethyl eine Methyl Gruppe in die Hydroxyl-Gruppe einführen. Beim Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat, erhielt ich lediglich eine schmierige, durch nichts zum Krystallisieren zu bringende Masse.

Taverne schreibt nichts davon, ob er Versuche in dieser Hinsicht angestellt hat. Ich muſs daher die Versuche in dieser Richtung vorläufig als negativ bezeichnen.

Oxydation der Convolvulinolsäure mit Kaliumpermanganat.

8,0 g Convolvulinolsäure wurden mit Hülfe von Kalilauge in 500 ccm Wasser gelöst und nach und nach mit einer Kaliumpermanganatlösung versetzt, so dass 32,0 g Permanganat verbraucht wurden, die Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert, es schied sich eine feste Fettsäure ab, — und mit Wasserdämpfen destilliert, so lange noch etwas Saures überging.

Es hatte sich indessen, wie schon beim Destillieren zu bemerken war, nur wenig flüchtige Säure gebildet. Das Destillat wurde mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht, zur Trockne ver-

dampft und der Rückstand mit heissem Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Salzsäure zerlegt; es schied sich eine flüssige Säure ab, welche mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung schüttelte ich einige Male mit Wasser aus und verdunstete den Aether. Die Menge der flüchtigen, flüssigen Säure war eine sehr geringe, sie wurde in das Silbersalz verwandelt und dieses aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es reichte nur zu einer Silberbestimmung aus. Es wurde gefunden:

	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$.
51,42 Proz. Ag.	51,67.

In dem Destillationskolben befand sich ausser der wässerigen Flüssigkeit eine feste Fettsäure, diese wurde abfiltriert, in das Kaliumsalz verwandelt, letzteres mit Salzsäure zerlegt, die abgeschiedene Säure abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Die Säure schied sich rein weiss aus, sie wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und hatte getrocknet den Schmelzpunkt von 109°. Zur Analyse wurde das Kaliumsalz in das Silbersalz verwandelt und dieses analysiert.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$
C.	28,52	.	C. 28,85
H	3,97	.	H 3,85
Ag	52,02	52,05	Ag 51,92

Es entsteht demnach bei der Oxydation der Convolvulinolsäure mit Kaliumpermanganat: Ipomsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, isomer mit der Sebacinsäure und eine Valeriansäure. Nach der Analogie mit der folgenden Oxydation durch Salpetersäure ist wohl anzunehmen, dass diese Valeriansäure Methyläthylessigsäure ist. Es würde sich der Vorgang durch folgende Gleichung vielleicht ausdrücken lassen:

$$C_{15}H_{30}O_3 + 4\,O = H_2O + C_{10}H_{18}O_4 + C_5H_{10}O_2.$$

Oxydation der Convolvulinolsäure mit Salpetersäure.

10,0 g Convolvulinolsäure wurde allmälich mit der vierfachen Menge Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,4 übergossen, indem das Gemisch vorsichtig mit Eis gekühlt wurde. Nach vollständigem Eintragen der Salpetersäure wurde noch 6 Stunden auf Eis und dann

24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit von der abgeschiedenen festen Fettsäure abfiltriert und die feste Fettsäure nochmals mit warmem Wasser ausgewaschen. Weiter gereinigt wurde dieselbe wie bei der Ipomsäure, welche bei der Oxydation mit Permanganat entstanden ist, angegeben wurde. Die feste Säure hat einen Schmelzpunkt von 108 bis 109. Das aus dem Kaliumsalz der Säure dargestellte Silbersalz ergab folgende Analysenzahlen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{10}H_{16}O_4Ag_2$
C. 28,62	.	C. 28,85
H 4,01	.	H 3,85
Ag 52,12	52,16	Ag 51,92

Die Salpetersäure haltigen Filtrate von der festen Fettsäure wurden mit Wasserdämpfen destilliert. Das Destillat enthielt viel mehr flüchtige Säure, als ich bei der Oxydation mit Permanganat beobachten konnte, es reagierte stark sauer und schwammen Oeltröpfchen auf der Oberfläche. Das Destillat wurde mit Soda zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heißem Alkohol erschöpft, von der alkoholischen Lösung der Alkohol abdestilliert und das verbleibende Natronsalz mit Salzsäure zerlegt.

Die abgeschiedene Säure wurde abgehoben, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, fraktioniert, destilliert und rektifiziert. Der Siedepunkt lag bei 176,5, Thermometer ganz im Dampf. Zur Analyse wurde das Silbersalz dargestellt, dasselbe aus heißem Wasser umkrystallisiert und getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_5H_9O_2Ag$
C 28,44	·	C 28,71
H 4,29	·	H 4,11
Ag 51,42	51,54	Ag 51,67.

Die erhaltene flüssige flüchtige Säure ist demnach ebenfalls eine Valeriansäure, hier wurde die Löslichkeitszahl des Silbersalzes in Wasser festgestellt, wie oben bei der Methyläthyl-Essigsäure angegeben; es wurde gefunden:

0,998 · $C_5H_9O_2Ag$ in 100 ccm Wasser.

Nach dem Siedepunkt und der Löslichkeit des Silbersalzes in Wasser ist demnach die bei der Oxydation entstandene Valerian-

säure — Methyläthylessigsäure. Leider reichte die Menge nicht zur Polarisation der Säure aus. Die durch Oxydation der Convolvulinsäure mit Permanganat oder Salpetersäure entstehenden Oxydationsprodukte sind die gleichen, nämlich Methyläthylessigsäure und Ipomsäure $C_{10}H_{18}O_4$, während Grützner bei der Oxydation der Jalapinolsäure dem Spaltungsprodukte des Jalapins Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure fand.[1])

Der bei der Spaltung entstehende Zucker.

Um den Zucker zu gewinnen, welcher bei der Spaltung entstand, wurde die schwefelsäurehaltige Zuckerlösung mit Bleicarbonat digeriert, bis im Filtrat keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Dem Filtrate fügte ich das halbe Volumen Alkohol zu, liefs absetzen, filtrierte nochmals, entbleite mit Schwefelwasserstoff, entfärbte mit Tierkohle und dampfte das Filtrat im Vacuum ab. Es resultierte ein gelblicher Syrup, welcher auch nach zweijährigem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Der Zucker konnte auch aus keinem Lösungsmittel, wie Aethylalkohol, Methylalkohol und Fällen mit Aether krystallisiert werden. Er reduzierte Fehling'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung, gährte mit Hefe und lenkte die Polarisationsebene rechts ab. Da von Mayer und anderen dieser Zucker schon eingehend untersucht worden ist, namentlich sein spezifisches Drehungsvermögen, welches auf d-Glucose schliefsen läfst, und sämtliche Forscher zu ähnlichen Resultaten gekommen waren, so glaubte ich von der Wiederholung dieser Versuche Abstand nehmen zu können, umsomehr, als dieselben doch kein absolutes Urteil zulassen, so lange der Zucker nicht in reinem Zustande vorliegt. Ich hoffe jedoch, dafs es mir noch in der Folgezeit gelingen wird, den Zucker rein darzustellen. Es wurde jedoch nach E. Fischer's Angaben das Osazon dargestellt, und nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol rein in gelben kleinen Nädelchen erhalten. Dasselbe hatte beim raschen Erhitzen den Schmelzpunkt von 203°. Fischer fand 205°. Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$
C 59,98 Proz.	C 60,33 Proz.
H 6,32 „	H 6,14 „
N 15,21 „	N 15,64 „

[1]) Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apoth.-Ver. 19—21, 1892.

Es liegt demnach eine Hexose vor, und nach früheren Untersuchungen von anderer Seite dürfte es unreine d-Glucose sein.

Zusammenstellung der in vorstehender Arbeit gefundenen Resultate.

Ich ging bei vorstehender Arbeit von der Ansicht aus, dafs es nöthig sei, bei Körpern, welche nicht krystallisieren und welche sich nur durch die Wahl der Lösungsmittel reinigen lassen, möglichst verschiedene Derivate darzustellen und die Analysenresultate mit einander zu vergleichen. Namentlich notwendig schien es mir, von der Convolvulinsäure und Purginsäure, welche amorph, in Wasser leicht löslich, auch ebensolche Salze liefern, gut charakterisierte in Wasser unlösliche Derivate darzustellen. Um die Einheitlichkeit der einzelnen Verbindungen darzuthun, stellte ich mir häufig Präparate von verschiedener Provenienz dar und verglich die Analysen, um Zufallsresultate fernzuhalten.

Auf Grund seiner verschiedenen Derivate mufste ich dem Convolvulin die Formel $C_{54} H_{96} O_{27}$ zuerteilen. Ich stellte von dem Convolvulin das bisher unbekannte Tribromderivat $C_{54} H_{93} Br_3 O_{27}$, die Tribenzoyl-Verbindung $C_{54} H_{93} (CO\ C_6 H_5)_3 O_{27}$ und das Nonacetylconvolvulin $C_{54} H_{87} (C\ O\ CH_3)_9 O_{27}$ dar.

Ich zeigte, dafs beim Behandeln des Convolvulins mit Basen drei Säuren entstehen, ein Vorgang, welcher sich nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken läfst, schon in Hinsicht auf die relativen Mengen, welche bei dieser Reaktion entstehen. Ich wiefs aber auch nach, dafs stets dieselben Körper von einheitlicher Zusammensetzung resultieren und nicht vom Zufalle abhängen, wie Taverne behauptet. Taverne stützt seine Ansicht darauf, dafs die Methyläthylessigsäure nicht in konstanten Mengen entstände. Dieses ist keineswegs der Fall, denn aus der Probebestimmung zur Acetylbestimmung des Acetylconvolvulins ist ersichtlich, dafs stets dieselbe Menge flüchtiger Säure entsteht.

Die in Aether unlösliche Convolvulinsäure ist einbasisch und bildet demgemäfs nur eine Reihe von Salzen. Die Formel $C_{45} H_{80} O_{23}$ wählte ich auf Grund der Derivate und Spaltungsprodukte. Von Derivaten wurde dargestellt neben anderen Salzen:

das Baryumsalz $(C_{45} H_{79} O_{28})_2 Ba + 2 H_2 O$,
die Tetrabenzoyl- $C_{45} H_{76} (CO \cdot C_6 H_5)_4 O_{28}$, und
die Oktacetylverbindung $C_{45} H_{72} (CO \cdot CH_3)_8 O_{28}$.

Nicht erhalten konnte ich die Bromverbindung und den Aether.

Von der zweiten entstehenden Glycosidsäure, der Purginsäure $C_{25} H_{46} O_{12}$ · analysierte ich die Säure,
das Baryumsalz $C_{25} H_{44} Ba O_{12}$ und
die Tribenzoylverbindung $C_{25} H_{43} (CO . C_6 H_5)_3 O_{12}$.

Die Dritte bei der Einwirkung von Basen auf Convolvulin entstehende Säure wurde als Methyläthylessigsäure erkannt und durch verschiedene Salze und ihr optisches Verhalten als solche charakterisiert.

Bei der hydrolytischen Spaltung der Purginsäure wurde eine nicht krystallisierende Hexose und zwei Säuren erhalten. Eine ungesättigte, flüssige, die Decylensäure $C_{10} H_{18} O_2$ und die Oxylaurinsäure $C_{11} \cdot H_{22} (O . H) (COOH)$. Es gelang mir bei letzterer Säure, den Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Benzoyl zu ersetzen, die Monobenzoyloxylaurinsäure zu erhalten und so die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe mit Sicherheit nachzuweisen.

Dieses konnte ich nicht bei der Oxyfettsäure, welche bei der Spaltung der Convolvulinsäure nach folgender Gleichung vielleicht entstehen dürfte:

$$C_{45} H_{80} . O_{28} + 5 H_2 O = 5 C_6 H_{12} O_6 + C_{15} H_{30} O_3.$$

Bei dieser ebengenannten Spaltung konnte ich weder einen Körper von indifferenten Eigenschaften, das „Mayer'sche Convolvulinol“, noch aufser der Säure $C_{15} H_{30} O_3$ eine zweite Säure finden, welche, wie Kromer angiebt, ein in Wasser lösliches Baryumsalz liefert, vorausgesetzt die Anwendung einer reinen mit Aether gefällten Convolvulinsäure. Ebensowenig konnte ich mich der Ansicht von Kromer anschliefsen, dafs die bei der Spaltung entstehende Fettsäure isomer mit der Jalapinolsäure ist, und dafs ihr die Formel $C_{16} H_{30} O_3$ zukommt, es lag zweifellos Kromer eine unreine Säure vor. Vielmehr möchte ich, obwohl es mir nicht gelang, den Hydroxyl-Wasserstoff durch Benzoyl, Methyl oder Aethyl zu ersetzen, mich hier der Ansicht Taverne's anschliefsen, dafs diese Fettsäure Oxypentadecylsäure $C_{14} H_{28} (OH) (COOH)$ ist.

Bei der Oxydation der Säure $C_{15}H_{30}O_3$ erhielt ich sowohl durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat als auch Salpetersäure dieselben Zersetzungsprodukte, nämlich Ipomsäure, isomer mit der Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$, und eine Valeriansäure, welche wahrscheinlich Methyläthylessigsäure ist, und dürfte die Oxydation nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_{15}H_{30}O_3 + 4O = H_2O + C_5H_{10}O_2 + C_{10}H_{18}O_4.$$

Vorstehende Arbeit ist im Jahre 1892 im Breslauer pharmazeutischen Institut begonnen worden. — Durch Krankheit wurde ich längere Zeit an Beendigung derselben gehindert. Es ist mir nunmehr eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Poleck für die generöse Unterstützung, welche derselbe mir bei dieser, wie bei früheren Arbeiten zu Teil werden liefs, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Mai 1896.

Untersuchungen aus dem pharmaceutisch-toxicologischen Laboratorium der Reichs-Universität zu Groningen.

Fortgesetzte Untersuchungen über das Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilionaceae.

Von Prof. P. C. Plugge und A. Rauwerda.

(Eingegangen am 21. X. 1896.)

Nachdem schon früher von dem Einen von uns Untersuchungen über das Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilonaceae ausgeführt und mitgeteilt[1]) sind, fanden wir in diesem Sommer Gelegenheit, diese Untersuchungen fortzusetzen und weiter auszudehnen. Durch freundliche Vermittelung des Herrn Prof. Moll, Direktors

---

[1]) P. C. Plugge, Arch. d. Pharm. 1895, p. 430.

des botanischen Gartens in Groningen, bekamen wir die Samen einer bedeutenden Anzahl von Geschlechtern und Arten der Papilionaceae, wofür wir ihm auch hier unseren herzlichen Dank abstatten.

Wie schon in obiger Mitteilung erörtert, haben die früheren Untersuchungen in diesem Laboratorium bewiesen, dafs das Cytisin aufser in Arten des Geschlechtes Cytisus, auch in gewissen Spezies der Geschlechter: Ulex, Genista, Sophora, Baptisia und Euchresta vorkommt. Die Thatsache, dafs unter den Arten dieser Geschlechter auch einige gefunden werden, in welchen das Cytisin nicht enthalten ist, brachte uns auf die Vermutung, dafs dergleichen Untersuchungen vielleicht auch von botanischem Interesse sein könnten; es könnte darin vielleicht ein Hülfsmittel für eine genauere systematische Einteilung der Pflanzen gegeben sein.

Wir stellten die Frage, ob die oben genannten Geschlechter der Papilionaceae, in welchen Cytisin gefunden ist, auch in systematischer Hinsicht nicht näher zu einander stehen als man bis jetzt, nur auf Grund morphologischer Merkmale angenommen hat. Der Umstand, dafs neben den Cytisin enthaltenden Arten der Geschlechter Cytisus, Sophora u. s. w. auch einige existieren, in welchen das Alkaloid nicht vorkommt, veranlafst uns zu fragen: Sollte die *Baptisia tinctoria R. Br.* nicht mit Recht durch ihren früheren Namen *Sophora tinctoria L.* bezeichnet werden? Weicht ferner die nicht giftige, glukosidbildende *Sophora japonica DC. (Styphnolobium)* nicht mehr ab von den Cytisin bildenden *Sophora tomentosa, S. speciosa* u. s. w., als diese gegenseitig und von den Baptisia's verschieden sind?

Indem wir eine Beantwortung dieser Fragen den Botanikern überlassen müssen, fanden wir es von Interesse die Untersuchung über das Vorkommen des Alkaloids in den verschiedenen Arten der genannten und einigen anderen Geschlechtern fortzusetzen, um auf dieser Weise ein reichliches Material zur Beurteilung zu liefern. Unsre Untersuchung hat sich nicht beschränkt auf die bisher nicht untersuchten Pflanzenarten, sondern auch die schon früher untersuchten Samen sind noch einmal genau geprüft worden. Wir hatten bemerkt, dafs verschiedene Ansichten geäufsert sind über das

eventuelle Vorkommen des Cytisins in bestimmten Arten. Weiter fanden wir dies auch wünschenswert, weil jene Untersuchungen zum grofsen Teil schon ausgeführt waren, als man noch keine gute Methode zur Abscheidung des Alkaloids kannte und auch keine empfindliche Reaktion für das Cytisin existierte.

Besonders die charakteristische Farbenreaktion von van de Moer[1], womit man noch $^1/_{20}$ milligr. Cytisin deutlich nachweisen kann, wenn die Anwendung in der Weise geschieht als von K. Gorter[2] angegeben ist, setzte uns in Stand, die Frage über das Vorkommen dieses Alkaloids mit gröfserer Genauigkeit beantworten zu können.

Nachdem sich durch eine vorläufige Untersuchung, wobei verschiedene Methoden zur Abscheidung geprüft wurden, ergab, dafs die Extraktion der feingepulverten und mit frisch gelöschtem Kalke gemengten Samen mit Chloroform in dem Apparat von Soxhlet am besten war, haben wir immer diese Methode befolgt.

Die lufttrocknen Samen wurden fein gepulvert, jede der bei den Samenarten angegebene Quantität wurde gemengt mit einer gleichen Quantität gelöschten Kalkes. Durch längere Zeit fortgesetztes Extrahieren mit Chloroform im Soxhlet'schen Apparat sorgten wir dafür, dafs das Alkaloid vollständig abgeschieden wurde.

Die Masse, welche nach Abdestillation des Chloroforms zurückblieb, und nebst dem Alkaloid auch mehr oder weniger Fett, Farbstoffe und andere Verunreinigungen enthielt, wurde alsdann dreimal mit Wasser von 100 ° extrahiert. Aus dieser so erhaltenen Lösung wurde das Cytisin durch Chloroform ausgeschüttelt. Diese Chloroform-Lösung läfst beim Verdampfen das Alkaloid genügend rein zurück, um es mittelst der Reaktion nachzuweisen. Wie schon oben erörtert, wurde zur Nachweisung des Cytisins in den Verdampfungsresten erstens die van de Moer'sche Reaktion angewendet.

---

[1] J. van de Moer. Over Cytisine en over de identiteit v. Cytisine en Ulexine. Diss. Groningen 1890.

[2] K. Gorter. Over de van de Moer'sche reactie en de opsporing v. cytisine. Diese Zeitschrift 1895 pag. 234.

Für diese Reaktion gebrauchten wir eine Eisenchloridlösung welche 5 Proz. Fe_2Cl_6 und eine Wasserstoffperoxydlösung die nur 0,05 Proz. H_2O_2 enthielt, welche Verhältnisse als die empfehlenswertesten angegeben sind von K. Gorter.

Gewöhnlich ergiebt sich schon aus dem Auftreten der roten Farbe beim Uebergießen mit Eisenchloridlösung, daſs Cytisin anwesend ist. In jedem Falle wurde dann weiter auch noch die blaue Farbe hervorgerufen. Wenn man die Lösung des Alkaloids in Wasser, ohne dass man sie aufs neue mit Chloroform ausschüttelt, direkt gebrauchen will, um die Verdunstungsrückstände zu weiteren Reaktionen zu gewinnen, so muſs man besonders darauf achten, daſs bei der Extraktion in dem Soxhlet'schen Apparat kein Kalk mit ins Kölbchen übergeht. Dieser Stoff könnte dann bei der Extraktion mit Wasser von 100° mit in Lösung gehen und die Verdunstungsrückstände verunreinigen. Dadurch wird das Eisenhydroxyd aus der Eisenchloridlösung gefällt und die Reaktion schlägt fehl. Man kann aber den schädlichen Einfluſs des Kalkes, wenn er anwesend wäre, bequem beseitigen durch Uebergießen der Verdunstungsrückstände mit Salzsäure uud nochmaliges Abdampfen auf dem Wasserbade. Weil auch Cytisin selbst eine ziemlich starke Basis ist, und daher das Eisenhydroxyd aus dem Eisenchlorid fällen kann, so ist es oft wünschenswert, diese Operation auch für das freie Alkaloid anzuwenden, bezw. die Reaktionen mit dem Cytisinhydrochlorat vorzunehmen.

Zur Bestimmung der geringsten Quantität des Samens, worin auf diese Weise das Alkaloid noch nachweisbar ist, wurden einige Versuche mit dem Samen des *Cytisus Laburnum*, welcher unserer quantitativen Bestimmung gemäſs 1,56 Proz. Cytisin enthielt, angestellt. Es fand sich dabei, daſs eine Quantität von 100 mg des Samens genügend war für die Abscheidung und Bildung von Verdunstungsrückständen, welche deutlich die Cytisin-Reaktion zeigten, Bei Anwendung von 75 mg war das Resultat zweifelhaft, wogegen 50 mg desselben Samens überhaupt nicht mehr genügend waren.

Auf Grund der Resultate dieser Versuche dürfen wir deshalb annehmen, daſs das Cytisin deutlich nachweisbar ist in einer Quantität des Samens, worin nur 1,5 mg Alkaloid enthalten ist.

Weil wir meistens 10 oder selbst 20 g des Samens für unsere Versuche anwandten, sind wir auch berechtigt zu sagen, dafs kein Cytisin in den Samen vorkommt, deren Extraktionsreste die van de Moer'sche Reaktion nicht gaben. Meistens wurde auch noch die physiologische Reaktion angewendet. Zu diesem Zwecke wurden die Verdampfungsreste des Chloroform mit Salzsäure übergossen, und auf dem Wasserbade getrocknet. Das so erhaltene Cytisinhydochlorid wurde in Wasser gelöst und mittels einer Pravatz-Injektionspritze subkutan bei Fröschen injiziert, wobei wir besonders auf die bei Cytisinvergiftung vorkommende descendierende Paralyse Acht gaben.

Auf diese Weise haben wir die Samen von 38 Arten des Geschlechtes Cytisus geprüft, weiter 10 Genista-Spezies, 11 Arten des Geschlechtes Sophora, 10 Baptisia-Spezies, 4 Arten des Geschlechtes Ulex, 1 Euchresta- und 1 Anagyris, und weiter eine oder mehr Arten der folgenden Geschlechter Albizzia, Amorpha, Anthyllis, Arthrolobium, Caragana, Coronilla, Desmodium, Gleditschia, Glycine, Kennedya, Lathyrus, Psoralia, Robinia und Tetragonolobus. Unsere Untersuchung hat sich somit ausgedehnt über 22 Geschlechter und ca. 100 Arten der Papilionaceae. Zum Zwecke eines kürzeren und deutlicheren Ueberblicks über die Resultate unserer Untersuchungen, haben wir folgende Tabelle gewählt. Darin sind erörtert in der ersten Reihe die Namen der Pflanzenarten, wovon der Same herstammt, in der zweiten die Resultate von früheren Forschern, wobei die Zeichen + oder — andeuten, ob dieselben die Samen als Cytisin — enthaltend oder als cytisinfrei erkannten. In der dritten Reihe sind die Quantitäten der jetzt für unsere Versuche angewendeten Samen erörtert, wobei auch die Hinzufügung von + oder — die Resultate unserer Untersuchung andeutet.

Da, wo wir bisweilen keine Angabe in der dritten Reihe machten, konnten wir die betreffenden Samen jetzt nicht erhalten, jedoch glaubten wir die Resultate von früheren Forschern vollständigkeitshalber aufnehmen zu müssen.

Name der Pflanzenart	Nach früheren Forschern	Resultat	Nach Plugge u. Rauwerda: Quantität des untersuchten Samens	Nach Plugge u. Rauwerda: Resultat
Cytisus Adami Poir.	Radziwillowicz	+	0,8 g	+
" alpinus Mill.	Husemann u. Marmé	+	10,0 "	+
" Alschingeri Vis.	Cornevin	+	1,5 "	+
" argenteus L.	id.	—		
" biflorus L'Herit.	id.	+	1,0 "	—
" capitatus Scop.	id.	—	10,0 "	—
" elongatus Waldst. u. Kit.	Husemann u. Marmé	+	10,0 "	—
" hirsutus L.	id. id.	+	10,0 "	—
" Laburnum L.	id. id.	+	0,1—10,0 "	+
" nigricans L.	id. id.	—	} 10,0 "	+
	Cornevin und v.d. Moer	+		
" polytrichus	Radziwillowicz	+		
" proliferus albus	Cornevin	+	10,0 "	—
" ratisbonensis Schaeff.	Radziwillowicz	+	1,0 "	—
" sessilifolius L.	Cornevin	—	10,0—25,0 "	—
" supinus	Husemann u. Marmé	+	0,5 "	—
" Weldeni Vis.	id. id.	+	3,0 "	+
" Uralensis	Radziwillowicz	—		
" aeolicus Guss.	früh. noch nicht unters.		0,9 "	—
" Attleanus	" " " "		10,0 "	+
" austriacus L.	" " " "		5,0 "	—
" candicans Lam.	" " " "		0,4 "	+
" canescens	" " " "		1,0 "	—
" Everestianus Carr.	" " " "		1,7 "	—
" falcatus Waldst. und Kit.	" " " "		1,5 "	—
" formosissimus	" " " "		0,4 "	+
" glabratus Link.	" " " "		10,0 "	—
" monspessulanus L.	" " " "		1,0 "	+
" ponticus	" " " "		0,4 "	+
" pullulans Kit.	" " " "		2,4 "	—
" purpureus Scop.	" " " "		10,0 "	—
" racemosus Hort.	" " " "		10,0—25,0 "	—
" ramosissimus	" " " "		10,0 "	—
" Rochelii Wiersb.	" " " "		0,6 "	—
" ruthenicus Fisch.	" " " "		1,0 "	+
" scoparius Link.	" " " "		1,0 "	+
" serotinus Kit.	" " " "		0,5 "	—

Name der Pflanzenart	Nach früheren Forschern	Resultat	Nach Plugge u. Rauwerda: Quantität des untersuchten Samens	Nach Plugge u. Rauwerda: Resultat
Cytisus sessiliflorus Poir.	früh. noch nicht unters.		10,0 g	—
„ triflorus l'Herit.	„ „ „ „		1,0 „	—
Ulex europaeus L.	v. d. Moer, Partheil	+	10,0 „	+
„ hibernicus G. Don.	früh. noch nicht unters.		0,5 „	+
„ Jussiaei Webb.	„ „ „ „		1,0 „	+
„ parviflorus Pourr.	„ „ „ „		0,5 „	+
Genista Andreana	„ „ „ „		2,0 „	—
„ canariensis	„ „ „ „		20,0 „	—
„ ephedroïdes DC.	„ „ „ „		10,0 „	+
„ florida	„ „ „ „		10,0 „	+
„ germanica	„ „ „ „		20.0 „	+
„ monosperma	„ „ „ „		15,0 „	+
„ racemosa Marnoch.	v. d. Moer	+		
„ ramosissima Ten.	id. id.	+		
„ Spicata	id. id.	+		
„ tinctoria L.	id. id.	+		
Sophora affinis	Plugge	—	10,0 „	—
„ Japonica L.	id.	—	10,0 „	—
„ Japonica pendula	id.	—	10,0 „	—
„ secundiflora Lag.	id.	+	10,0 „	+
„ speciosa	id.	+	10,0 „	+
„ tomentosa	id.	+	10,0 „	+
„ alata	früh. noch nicht unters.		1,7 „	—
„ alopecuroides	„ „ „ „		0,9 „	—
„ flavescens	„ „ „ „		10,0 „	+
„ sericea	„ „ „ „		5,0 „	+
„ angustifolia	„ „ „ „		1,0 „	+
Baptisia australis	Plugge	+	10.0 „	+
„ tinctoria R. Br.	id.	+	10,0 „	+
„ alba	früh. noch nicht unters.		3,0 „	+
„ bracteata	„ „ „ „		0,5 „	+
„ exalata	„ „ „ „		6,0 „	+
„ leucantha	„ „ „ „		10,0 „	+
„ leucophaea	„ „ „ „		0.15 „	—
„ minor	„ „ „ „		5.0 „	+
„ perfoliata	„ „ „ „		0,5 „	+

Name der Pflanzenart	Nach früheren Forschern	Resultat	Nach Plugge u. Rauwerda	
			Quantität des untersuchten Samens	Resultat
Baptisia versicolor	früh. noch nicht unters.		0.5 g	+
Euchresta Horsfieldii Benn.	Plugge	+	10.0 „	+
Anagyris foetida L.	Cornevin, Partheil	+		
Coronilla varia L.	v. d. Moer	—		
„ Emerus	früh. noch nicht unters.		15.0 g	—
„ glauca	„ „ „ „		20,0 „	—
Lathyrus silvestris L.	v. d. Moer	—		
Ononis repens	id. id.	—		
„ spinosa	id. id.	—		
Robinia pseudacacia L.	id. id.	—	25,0 „	—
Wistaria sinensis Nutt.	id. id.	—	15,0 „	—
Albizzia stipulata	früh. noch nicht unters.		15.0 „	—
Amorpha fructicosa L.	„ „ „ „		10,0 „	—
Anthyllis tetraphylla L.	„ „ „ „		2,5 „	—
Arthrolobium scorpioïdes	„ „ „ „		1,5 „	—
Caragana arborescens Lam	„ „ „ „		10,0 „	—
Desmodium canescens DC.	„ „ „ „		10,0 „	—
Gleditschia sinensis	„ „ „ „		25,0 „	—
„ triacanthos	„ „ „ „		20,0 „	—
Kennedya rubicunda	„ „ „ „		3,0 „	—
Psoralia capitata	„ „ „ „		1,1 „	—
Tetragonolobus purpureus	„ „ „ „		10.0 „	—

Wie die Tabelle zeigt, gebrauchten wir zum wiederholten Untersuchen der Samen von *Cytisus racemosus* und *Cytisus sessilifolius* Quantitäten von 10 bis 25 g. Wir verfuhren auf diese Weise, weil wir dabei zweifelsohne Alkaloid abscheiden konnten, das aber nicht im geringsten die Cytisin-Reaktion zeigte, auch nicht nach wiederholter Reinigung durch nochmaliges Auflösen in verdünnter Salzsäure und erneutes Ausschütteln mit Chloroform, nachdem wir die Flüssigkeit wieder alkalisch gemacht hatten. Obgleich selbst die physiologische Wirkung dieser Alkaloide auf Frösche viel Uebereinstimmung zeigt mit derjenigen des Cytisins, kann hier keine Rede davon sein, die Basis für Cytisin zu halten. Wahrscheinlich enthalten sie ein anderes Alkaloid, worüber wir später zu berichten

gedenken, wenn wir eine genügende Quantität dieser Samen erhalten können.

Hinsichtlich der Quantität Cytisin, welche in einigen der alkaloidreichsten Samenarten vorkommt, erinnern wir daran, dass durch die von dem einen von uns ausgeführten Untersuchungen folgendes gefunden wurde:

Die Samen von	*Cytisus Laburnum*	enthalten	1,808	Proz.	Alkaloid
„ „ „	*Sophora tomentosa*	„	2,065	„	„
„ „ „	„ *speciosa*	„	3,23	„	„
„ „ „	„ *secundiflora*	„	3,47	„	„

Auf Grund unserer letzteren Untersuchungen fügen wir noch hinzu:

Die Samen von	*Cytisus Laburnum*	enthalten	1,56	Proz.	Alkaloid
„ „ „	*Genista monosperma*	„	1,87	„	„
„ „ „	*Baptisia australis*	„	1,56	„	„
„ „ „	*Ulex europaeus*	„	1,03[1])	„	„

Auch jetzt wurde die quantitative Bestimmung in folgender Weise ausgeführt: 10 oder 5 g des lufttrockenen gepulverten Samens wurden mit einer gleichen Quantität frisch gelöschten Kalks gemengt und das Gemisch im Soxhlet'schen Apparat mit Chloroform extrahiert; das Chloroform wurde alsdann abdestilliert und das Alkaloid in dem wässerigen Auszug aus dem Verdunstungsrückstande dieses Chloroforms mit $^1/_{100}$ $N \cdot H_2SO_4$ und Lackmus als Indicator titriert.

Nachdem wir die oben erwähnten Untersuchungen schon beendet hatten, zogen wir den jetzt vollendeten Index Kewensis Plantarum Phanerogamarum zu Rate und entdeckten dabei, dafs viele der von uns geprüften Samen nach diesem Index keine besonderen Arten sind. Teils sind einige der von uns erörterten Pflanzennamen zu betrachten als Synonyme anderer unzweifelhafter Arten desselben Geschlechtes, teils müssen die Namen an die Stelle treten von derjenigen eines ganz anderen Genus.

So fanden wir für die Cytisusarten, welche auch schon früher geprüft wurden, folgende als besondere Arten:

---

[1]) Magelhaes fand früher in den Ulex-Samen $^1/_4$ Proz. und Partheil (Arch. d. Pharm. 1892, S. 454) fand fast 1 Proz.

[2]) Die ersten hinter den Namen gestellten Zeichen + oder — deuten das eventuelle Vorkommen von Cytisin nach früheren Forschern an, die zweiten unser Resultat.

Cytisus Adami Poir. (+ +)[2]; *C. alpinus Mill.* (+ +); *C. Alschingeri Vis.* (+ +); *C. biflorus* (+ —); *C. capitatus Scop.* (— —); *C. hirsutus L* (+ —); *C. Laburnum L* (+ +); *C. nigricans* (— +); *C. polytrichus Grieseb* (+ —); *C. sessilifolius L* (— —).

Ebenfalls finden wir hinter den folgenden Arten die hinzugefügten Synonyme:

Cytisus argenteus L		(—)	=	*Argyrolobium Linneanum*
„ *elongatus W. K.*		(+ —)	=	*Cytisus biflorus*
„ *proliferus L fil.*		(+ —)	=	*eigen Species*
„ „ *Kit*			=	*pullulans* (—)
„ *ratisbonensis Schaeff*		(+ —)	=	*C. biflorus* (+ —)
Cytisus supinus	*Orans.*			*Cytisus biflorus* (+—)
„ „	*Grieseb.*	(+—)	=	„ *pygmaeus* ( )
„ „	*Pall.*			„ *hirsutus* (+—)
„ „	*L.*			*eigen Species.*
„ *Weldeni Vis* (++)			=	*Pilteria ramentacea* ( )
„ *Uralensis* (—)			=	Ist in dem Index nicht erwähnt.

Von den jetzt von uns zuerst geprüften Arten kommen als besondere Species vor:

Cytisus aeolicus Guss. (—); *C. austriacus L.* (—); *C. candicans Lam.* (+); *C. Everestianus Carr.* (—); *C. monspessulanus L.* (+); *C. pullulans Kit.* (—); *C. purpureus Scop.* (—); *C. racemosus Hort* (—); *C. scoparius Link* (—); *C. triflorus L'Herit.* (—).

Für die nachstehenden fanden wir folgende Synonyme:

Cytisus canescens	*J. u. C.*	(—)	=	*Cytisius austriacus* (—).
„ „	*Willd.*			„ *Teneriffa* ( ).
„ *falcatus*	*W. u. K.*	(—)	=	„ *hirsutus* (—).
„ *glabratus*	*Link*	(—)	=	„ *scoparius* (—).
„ *ponticus*	*Grieseb.*	(+)	=	„ *hirsutus* ( ).
„ „	*Willd.*			*Adenocarpus intermedius* ( )
„ *ramosissimus*	*Poir*	(+)	=	*Cytisus canariensis* ( ).
„ „	*Tenor*			„ *spinescins* ( ).
„ *Rochelii*	*Wieseb.*	(—)	=	„ *austriacus* (—).
„ *ruthenicus*	*Fisch.*	(—)	=	„ *biflorus* (—).
„ *serotinus*	*Kit.*	(+)	=	„ *biflorus* (—).
„ *sessifolius*	*Poir.*	(—)	=	*Tephrosia brevipes* ( ).

Von den von uns untersuchten Ulex-Arten werden als besondere in dem Index angegeben:

Ulex europaeus L. (+), *U. Jussiaei Webb* (+), wogegen wir weiter folgende Synonyme finden:

Ulex hibernicus G. Don (+) = *U. europaeus* (+).
„ *parviflorus Pourr.* (+) = „ „ (+).

Hinsichtlich der Genista's sind:
Genista ephedroïdes DC. (+). *G. florida L.* (+), *G. germanica L.* (+), „ *monosperma Lam.* (+), *G. spicata Poir* (+), *G. tinctoria L.*(+) besondere Arten.

G. Andreana (—), *G. racemosa Marnoch* (+), und *G. ramosissima Ten.* (+) werden nicht erwähnt, wogegen wir für die übrigen als Synonyme fanden:

Genista canariensis Borys.u.Chamb. } = *Cytisus candicans* (+)
„ „ *DC.* } = „ *monspessulaniss* (+)
„ *florida Asso.* = *Genista cinera*
„ *germanica Brot.* = „ *Tournefortii*
„ *monosperma Del.* = „ *Raetam.*

Hinsichtlich der Sophora-Species Folgendes:
Besondere Arten sind:

S. affinis Torr u. Gray (——), *S. japonica L.* (——), *S. alopecuroïdes L.* (—), *S. flavescens Ait.* (+), *S. secundiflora Lag.* (++), *S. sericea Nutt.* (+), *S. tomentosa L.* (++), während *S. alata* (—) nicht wird erwähnt.

Weiter nachstehende Synonyme:

Sophora angustifolia Sieb. u. Zucc. (+) = *Sophora flavescens* (+).
„ *sericea Ait.* (+) = *Podalyria sericea* ( ).
„ „ *J. St. Hil.* ( ) = *Sophora nitida* ( ).
„ *speciosa Benth.* (+) = „ *secundiflora* (++).
„ „ *Torr.* ( ) = „ *arizonica* ( ).

Endlich für die Baptisia-Species Folgendes:
Besondere Arten sind:

Baptisia alba R. Br.; B. australis R. Br.; B. leucantha Torr. u. Gray; B. leucophoea Nutt.; B. perfoliata R. Br.; B. tinctoria R. Br. (++); *B. versicola Rafin.*, und weiter als Synonyme:

Baptisia alba Hook. = *B. leucantha* (+).
„ *australis Hort.* = „ *minor* (+).
„ *bracteata Muhl* = „ *leucophaea* (—)
„ *exalata Sweet.* = „ *australis* (++).
„ *minor Lehm.* = „ „ (++).
„ *versicolor Lodd.* = „ „ (++).

Aus diesen Verhältnissen ergiebt sich, welche Schwierigkeiten mit der Beantwortung der von uns vorgenommenen Aufgabe verbunden sind. Manchmal bleibt es daher fraglich, ob die Samen, welche wir erhalten und geprüft haben, wirklich auch von der Pflanzenart stammen, für welche der Name angegeben wurde, und weiter auch, ob die von dem Index erwähnten Arten und Synonyme als richtig angesehen werden müssen. Immerhin wird jedoch hierdurch angedeutet, wie nötig die Ausdehnung der Beweismittel ist.

Wo die morphologischen Eigenschaften so wenig entscheidend sind. daſs eine Pflanze bisweilen 4—5 Namen trägt und zu verschiedenen Arten und Geschlechtern gezählt wird, wird gewiſs die Kenntnis des eventuellen Vorkommens dergleichen charakteristischen Pflanzenbestandteile als ein brauchbares Hilfsmittel gelten können und auch unsere Untersuchung in dieser Richtung einigen Nutzen haben.

Am Schluſs möchten wir noch auf folgende Ergebnisse unserer Untersuchung aufmerksam machen.

1. Unsere Resultate stimmen, wie die Tabelle zeigt, nicht immer überein mit denjenigen von früheren Forschern. Wir glauben unserem Resultate mehr vertrauen zu können, als denen unserer Vorläufer, welche das Cytisin ermittelten in einer Zeit, als man es kaum kannte.

2. In weitaus den meisten Fällen steht unser Resultat nicht im Widerspruch mit den von dem Index Kewensis angenommenen Synonymen; einige Male ist dies allerdings der Fall. So finden wir Cytisin in *Cytisus serotinus* (+), während das Alkaloid nicht vorkommt in den Samen von *C. biflorus* (—), welche als ihr Synonym erwähnt wird. Wir fanden kein Cytisin in den Samen von *Genista canariensis DC.* (—), aber sehr deutlich in denjenigen der damit gleichgestellten *G. monosperma* (+), welche uns bei quantitativer Bestimmung selbst 1,871 Proz. lieferte.

In dergleichen Fällen bleibt natürlich die schon oben erörterte Frage, ob die Samen, welche wir geprüft haben, wirklich von diesen Arten herstammten, oder ob der Index in der Gleichstellung einen Fehler machte.

3. Wenn die Gleichstellung einiger Arten, worin wir Cytisin fanden, mit denjenigen anderer Geschlechter auf guten Gründen basiert, so finden wir darin eine Ermunterung, unsere Untersuchungen auch auf diese Geschlechter auszudehnen, so z. B. auf die Geschlechter Pittaria, Arthrosolen und Podalyria, welche als Synonyme von *Cytisus Wildeni Vis., Genista spicata Eck.* u. Zeyh. und *Sophora sericea Ait.* erwähnt werden.

4. Möchten wir aufmerksam machen auf ein Resultat hinsichtlich der *Sophora angustifolia*. Wir fanden bei der Untersuchung von 1,0 g der Samen deutlich und unzweifelhaft Cytisin, ein Resultat, das uns überraschte, weil schon früher von einem von uns mit-

geteilt[1]) ist, dafs von Prof. Nagai in Japan ein Alkaloid aus dieser Pflanze abgeschieden war, das er Matrin nannte nach Matari, der japanische Name der Pflanze.

Wir überzeugten uns zur Zeit, dafs die Basis nicht übereinstimmt mit Cytisin $C_{11}H_{14}N_2O$, sondern $C_{15}H_{24}N_2O$ als Formel hat. Da Prof. Nagai für seine Untersuchung die Wurzel, wir aber den Samen benutzten, mufs primo die Möglichkeit angenommen werden, dafs die Pflanze zwei Alkaloide enthält; Matrine in der Wurzel und Cytisin im Samen. Secundo kann der von Nagai oder die von uns benutzte Pflanze fälschlich als *S. angustifolia* angegeben sein. In dieser Hinsicht erinnern wir daran, dafs schon andere Pflanzen aus der Familie der Papilionaceae bekannt sind, welche ein Alkaloid der Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ enthalten.

Aus den kürzlich von L. S. Davis in Marburg ausgeführten Untersuchungen[2]) geht hervor, dafs in den Lupinen ein Alkaloid derselben Formel vorkommt.

Auch wenn es sich bestätigen sollte, dafs Matrin und Lupanin nicht identisch sind (Schmelzpunkt und andere Eigenschaften scheinen nicht übereinzustimmen), so könnte doch die gleiche Formel der Alkaloide auf eine nähere Verwandtschaft deuten, und in dieser Weise wahrscheinlich machen, dafs an Nagai eine falsche Pflanze, eine Lupine oder eine damit verwandte Pflanzenart, geliefert war. Dafs der Fehler weniger wahrscheinlich bei der von uns untersuchten Pflanze gesucht werden mufs, glauben wir annehmen zu können auf Grund der Thatsache, dafs es sich fand, dafs die von uns untersuchte und als Alkaloid enthaltend befundene Sophora Species immer Cytisine enthielten, und weiter auch, dafs unser Resultat gegen die Gleichstellung von *S. angustifolia Sieb. u. Zucc.* (+) mit der *S. flavescens* (+), in welcher wir ebenfalls Cytisin fanden, kein Bedenken liefert. Wir hoffen diese Frage und einige anderen, wozu diese Untersuchung Anlafs giebt, später beantworten zu können, wenn wir Gelegenheit gefunden haben, Wurzel und Samen derselben unzweifelhaft echten *Sophora angustifolia* S. u. Z. zu untersuchen.

---

[1]) P. C. Plugge. Matrin das Alkaloid der Sophora angustifolia. Arch. d. Pharm. 1895. S. 441.

[2]) Louis Sherman Davis. Ueber die Alkaloide der Samen von Lupinus albus und Lupinus angustifolius. Inaug.-Diss. Marburg, 1896.

Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

Mitgeteilt von A. Tschirch.

23. Ueber das gelbe und rote Xanthorrhoea-(Acaroid-) Harz

Von K. Hildebrand.

(Eingegangen am I. XII. 1896.)

Die erste chemische Untersuchung der Xanthorrhoeaharze wurde im Jahre 1799 von Lichtenstein ausgeführt, der bei der Behandlung des Harzes mit Salpetersäure Pikrinsäure erhielt, ohne dieselbe jedoch als solche erkannt zu haben; er erwähnt ihren bitteren Geschmack und die Fähigkeit, Haut und Papier schön und dauerhaft gelb zu färben. Dieser ersten Untersuchung folgten dann bald eine Reihe anderer, so untersuchte die Xanthorrhoeaharze 1825 L. Widmann, 1839 Johnston, 1846 Stenhouse, 1866 Hlasiwetz und Barth, 1878 Hirschsohn, 1882 Dragendorff und 1883 wieder Hirschsohn. Eine eingehende Untersuchung der Xanthorrhoeaharze führte endlich 1893 Bamberger aus; derselbe fand im gelben Acaroidharze Paracumarsäure 10 Proz., Zimtsäure 1 Proz., Benzoesäure, einen dem Vanillin ähnlichen Körper und Paraoxybenzaldehyd, im roten Harze Paracumarsäure, eine dem Vanillin ähnliche Substanz und Paraoxybenzaldehyd. Die Zusammensetzung des gelben und des roten Harzes war bisher unbekannt.

Die Untersuchungen der Xanthorrhoeaharze wurden meist in der Weise ausgeführt, dafs man Körper aus denselben isolierte, ohne Rücksicht auf ihr Vorkommen im Harze selbst zu nehmen.

Bei einer erneuten Untersuchung der Xanthorrhoeaharze stellte ich mir in erster Linie die Aufgabe, durch möglichst schwach wirkende Agentien die im Harze praeexistirenden Körper aus demselben zu isolieren und eine Zersetzung derselben zu verhüten, um dann allmählich zu stärkeren Agentien überzugehen und so einen Einblick in die Zusammensetzung des Harzes zu gewinnen. Die Untersuchung

der Harze sollte aber auch eine vergleichende sein, um hierdurch Anhaltspunkte zur chemischen Unterscheidung des roten und gelben Akaroidharzes zu erhalten.

Gelbes Xanthorrhoeaharz.

Das mit Alkohol gereinigte gelbe Harz war in Aether, Essigäther, Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Kalilauge, Eisessig, Aceton und Phenol leicht löslich, wenig löslich in Chloroform und unlöslich in Benzol, Toluol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

Freie Säuren.

Zur Entfernung der freien Säuren schüttelte ich die ätherische Lösung des Harzes mit einer Sodalösung 1 : 1000, bis von derselben nichts mehr aufgenommen wurde. Die Natriumsalze der Säuren zersetzte ich mit verd. Schwefelsäure, schüttelte dann mit Aether aus, nach dessen Verdunsten ein krystallinischer Rückstand hinterblieb, der zum Teil in Chloroform löslich war. Der in Chloroform nicht lösliche Teil, wiederholt umkrystallisiert und getrocknet, schmolz bei 206°. Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab:

I.	II.	Berechnet für $C_9H_8O_3$
C = 65,98	C = 65.96	C = 65,85
H = 4,71	H = 4.76	H = 4,89.

Vorliegende Säure war demnach Paracumarsäure.

Die in Chloroform lösliche Substanz war Zimtsäure, die ich nach wiederholtem Umkristallisieren durch die Reaktionen und die Elementaranalyse identifizieren konnte. Die Verbrennung im Sauerstoffstrome ergab:

		Berechnet für $C_9H_8O_2$
C = 72,96 Proz.	C = 72.79 Proz.	C = 72,97 Proz.
H = 5,51 „	H = 5,29 „	H = 5,41 „

Aldehyde.

Die Aldehyde isolierte ich nach dem bekannten Verfahren durch Ausschüttelung mit konzentrierter Natriumsulfitlösung und Zersetzen der hierbei entstandenen Doppelverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, Um Verlusten durch Erwärmen vorzubeugen, verdrängte ich das hierbei entstandene SO_2 mit Kohlensäureanhydrid. Die gereinigten Aldehyde bestanden aus dem schon von Bam-

berger[1]) wohlcharakterisierten Paraoxybenzaldehyd und einem in Petroläther löslichen Aldehyd, der wohl die Reaktionen des Vanillins gab, dessen Schmelzpunkt aber bei 89° lag. Die Ausbeute war gering: nur wenige Krystalle. Die Anwesenheit des Vanillins im gelben Xanthorrhoeaharze bedarf also noch der Bestätigung durch die Elementaranalyse.

Ester.

Die ätherische Lösung des von den freien Säuren und den Aldehyden befreiten Harzes schüttelte ich so lange mit 1 Proz. Kalilauge in der Kälte rasch aus, bis alles Harz in dieselbe übergegangen war, dann trennte ich die Lösung des Harzes vom überstehenden Aether, den ich noch um nachträgliche Verseifung zu verhindern so lange mit Wasser schüttelte, bis er nicht mehr alkalisch reagierte. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine wohlriechende, dunkelbraune Flüssigkeit, die nach einiger Zeit eine weiſse Masse abgesetzt hatte, von welcher ich den flüssigen Teil abfiltrierte. Ich wiederholte dies so oft, bis sich kein Bodensatz mehr bildete. Den abgeschiedenen Teil versuchte ich aus verschiedenen Lösungsmitteln zu krystallisieren, was mir jedoch nicht gelang. Unter dem Mikroskope konnte ich zwar Krystallbildung beobachten, aber immer waren die Krystalle noch von kleinen Tropfen begleitet. Mit dem flüssigen Teile führte ich einige Elementaranalysen aus, die aber so verschiedene Resultate ergaben, daſs ich einsah, hier keinen einheitlichen Körper vor mir zu haben. Darauf versuchte ich zu fraktionieren, aber schon bei mäſsig hoher Temperatur zersetzte sich die Flüssigkeit unter Entwickelung empyreumatischer Dämpfe. Es blieb mir somit nichts anderes übrig, als mir noch einmal diese Ester herzustellen. Einen Teil derselben verseifte ich mit Kalilauge, wobei ich Zimtsäure erhielt, die ich durch Schmelzpunkt und Verbrennung identifizierte. Den Alkohol konnte ich nicht fassen. Einen anderen Teil stellte ich ca. 1 Monat in den Krystallisierschrank. Nach einiger Zeit hatten sich wieder die Krystalle abgeschieden, die ich sammelte und durch öfteres Umkrystallisieren aus heiſsem Alkohol endlich rein erhielt. Dieselben zeigten getrocknet den Schmelzpunkt von 44°. Die Verbrennung ergab:

---

[1]) Bamberger, Monatshefte für Chemie, 1893, p. 333.

	Berechnet für
C = 82,00 Proz.	$C_{18}H_{16}O_2$
H = 6,25 „	C = 81,82 Proz.
	H = 6,06 „

Vorliegender Körper war also Styracin, was auch noch dadurch bestätigt wurde, dafs ich bei der Verseifung desselben einerseits Zimtsäure, andererseits Zimtalkohol erhielt. Den wohlriechenden flüssigen Anteil halte ich für Zimtsäurephenylpropylester, der nach Beilstein nicht unzersetzt fraktionierbar ist. Die Ausbeute war aber so gering, dafs ich diesen Ester nicht weiter identifizieren konnte.

Harzester (Resine).

1. Die gebundenen Säuren.

Durch die alkalische Lösung des Harzes, wie sie bei der Darstellung der Ester resultierte, leitete ich 24 Stunden lang Wasserdämpfe, schied dann das Harz mit verdünnter Schwefelsäure ab und schüttelte das erkaltete Filtrat mit Aether aus, bei dessen Verdunsten sich Krystalle abschieden. Diesen Versuch wiederholte ich mit immer stärkerer Kalilauge so lange, bis beim Verdunsten des Aethers keine Krystallabscheidung mehr stattfand und ich den Harzester für vollständig verseift ansehen konnte.

Die Krystalle behandelte ich wie oben bei den freien Säuren angegeben und erhielt einerseits Zimtsäure, durch die Reaktionen, den Schmelzpunkt und die Elementaranalyse identifiziert. Dieselbe ergab:

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_8O_2$
C = 72,86 Proz.	C = 72,97 Proz.
H = 5,29 „	H = 5,41 „

Andererseits erhielt ich Paracumarsäure, Schmelzpunkt 206°. Bei 100° getrocknet und verbrannt, erhielt ich:

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_8O_3$
C = 65,59 Proz.	C = 65,85 Proz.
H = 4,96 „	H = 4,98 „

2. Der Harzalkohol des gelben Akaroidharzes, das Xanthoresinotannol.

Das bei der Verseifung mit Kalilauge erhaltene Tannol reinigte ich durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Der asche-

freie Harzalkohol war unlöslich in Aether, während das ursprüngliche Harz sich leicht in der doppelten Menge Aether löste, ebenso war das Tannol in Petroläther, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich, aber leicht löslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Eisessig, Kalilauge, Aceton und Phenol.

Die Verbrennung des Tannols ergab folgende Zahlen:

Gefunden:			Berechnet für:
I.	II.	III.	$C_{48}H_{46}O_{10}$
C = 71,73	C = 71,76	C = 71,88	C = 71,77 Proz.
H = 6,19	H = 6,26	H = 6,14	H = 6,19 „

Mit Benzoylchlorid liefs sich das Tannol leicht in alkalischer Lösung benzoylieren. Das gereinigte Benzoylderivat zeigte einen auffallenden Gegensatz in Bezug auf seine Lösungsverhältnisse zum Tannole. Es war meist in den Lösungsmitteln, in denen sich das Tannol löste, unlöslich und umgekehrt. Der Benzoylester war unlöslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Eisessig, verdünnter Kalilauge (durch starke wurde er verseift), Aether und Petroläther, löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton und Essigäther. Bei der Verbrennung erhielt ich:

Gefunden:			Berechnet für:
I.	II.	III.	$C_{48}H_{45}O_{10} \cdot C_6H_5CO$
C = 72,46 Proz.	C = 72,45 Proz.	C = 72,40 Proz.	C = 72,63
H = 5,92 „	H = 5,94 „	H = 5,81 „	H = 6,06

Es ist also im Tannole eine Hydroxylgruppe vorhanden, was ich auch durch die Acetylierung bestätigt fand, die ich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohre ausführte, das ich im Schiefsofen 24 Stunden lang auf 180° erhitzte. Der Acetylester zeigte dieselben Lösungsverhältnisse wie der Benzoylester, war aber in Eisessig löslich, während jener sich nicht darin löste. Die Verbrennung ergab:

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{48}H_{45}O_{10} \cdot CH_3CO$
C = 66,04 Proz.	C = 66,10 Proz.	C = 66,24 Proz.
H = 7,07 „	H = 7,14 „	H = 7,25 „

Dem Xanthoresinotannol kommt also die Formel zu: $C_{48}H_{45}O_9OH$. Es ist homolog dem Erythroresinotannol (siehe unten).

Der Nachweis von Methoxylgruppen, nach der Methode von Zeisel, war negativ.

Zinkstaubreduktion des Xanthoresinotannols.

Die Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome ausgeführt ergab eine stark floureszierende, nach Phenol riechende Flüſsigkeit, die ich zur Bindung der Phenole mit Natronlauge schüttelte, die Phenole erhielt ich durch Abscheidung mit verdünnter Schwefelsäure aus ihren Natriumsalzen und Uebertreiben mit Wasserdämpfen rein. Dieselben bestanden vorwiegend aus Carbolsäure.

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe wiederholt fraktioniert ergaben:

Fraktion I 81° }
II 111° } stark lichtbrechend.

III. Der Rest ging bei über 200° über. Derselbe bestand aus Naphtalin oder einem seiner Derivate, was ich durch Ueberführen in Floureszin und dessen spektralanalytische Untersuchung feststellen konnte.

Fraktion I war Benzol, das in Nitrobenzol und dieses in Anilin übergeführt wurde, letzteres ergab die Isonitrilreaktion.

Fraktion II bestand aus Toluol, es gab oxydiert Benzoesäure. —

Nitrifikations- und Oxydationsversuche des Xanthoresinotannols.

Durch Einwirkung von Salpetersäure geht der Harzalkohol direkt in Pikrinsäure über, zu deren Darstellung das Akaroid-Harz schon von Stenhouse[1]) empfohlen wurde.

Um die Wirkung anderer Oxydationsmittel zu prüfen, verwendete ich ein Tannol, das längere Zeit am Rückfluſskühler mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, sich nicht mehr veränderte. Durch die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf dieses Tannol erhielt ich einige Krystalle, die den Schmelzpunkt der Paracumarsäure zeigten, jedoch war die Ausbeute, auch bei einer Wiederholung dieses Versuches mit demselben Tannol, so gering, daſs ich sie nicht weiter identifizieren konnte. Andere Oxydationsmittel wirkten auf den Harzalkohol ebensowenig ein, als Reduktionsmittel.

---

[1]) John Stenhouse, Annalen der Chemie und Pharmacie. 1846. Bd. 57, p. 84.

Das gelbe Akaroidharz hat demnach folgende Zusammensetzung:

a) Freie Säuren
  1. Paracumarsäure 4 Proz ,
  2. Zimtsäure 0,5 Proz.

b) An Tannol gebundene Säuren
  1. Paracumarsäure 7 Proz.,
  2. Zimtsäure 0,6 Proz.

ausserdem :

Styracin und (wahrscheinlich) Zimtsäurephenylpropylrester 1 Proz.

Paraoxybenzaldehyd und (wahrscheinlich) Vanillin 0,6 Proz.,

endlich :

Xanthoresinotannol (vorwiegend als Paracumarsäurerester) 80 Proz., das mit der Paracumarsäure als Xanthoresinotannolparacumarsäureester die Hauptmenge des Harzes bildet. Der Rest sind Verunreinigungen.

Das rote Xanthorrhoeaharz.

Das von mir untersuchte rote Harz bezog ich von der Firma Caesar & Loretz. Es waren kleine rotbraune, stark bestaubte Stücke von glänzendem Bruche mit ca. 10 Proz. Verunreinigungen. Das mit Alkohol gereinigte Harz war löslich in Aether-, Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Eisessig, Kalilauge, Aceton und Phenol, wenig löslich in Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Freie Säuren.

Bei der Darstellung der freien Säuren, analog wie beim gelben Harze, erhielt ich nur Paracumarsäure, die umkrystallisiert bei 206° schmolz und bei 100° getrocknet und verbrannt, folgendes Resultat lieferte :

Gefunden: I.	Gefunden: II	Berechnet für $C_9H_8O_3$
C = 65,69 Proz	C = 65,72 Proz.	C = 65,85 Proz
H = 4,99 „	H = 5,03 „	H = 4,89 „

Zimtsäure, welche im gelben Harze als freie Säure, sowie im Styracin und Zimtsäuretannolester vorkommt, konnte ich hier nicht nachweisen, so dafs das Fehlen oder Vorhandensein dieser Säure ein gutes Unterscheidungsmittel für die beiden Harze ist.

Von Aldehyden enthält das rote Harz ebenfalls den Paraoxybenzaldehyd, während Vanillin oder eine ihm ähnliche Substanz von mir nicht nachgewiesen werden konnte.

Bei der Untersuchung auf Ester erhielt ich geringe Mengen einer nach Zimtaldehyd riechenden Substanz, dagegen weder Styracin noch Zimtsäurephenylpropylester.

Harzester (Resine).

1) Die gebundenen Säuren.

Bei der Verseifung einer gröfseren Menge des von den freien Säuren und den Aldehyden befreiten Harzes mit Wasserdampf erhielt ich aus dem Destillate wenige Krystalle, welche den Schmelzpunkt der Benzoesäure (121°) hatten.

Bei der Verseifung mit Kalilauge, wie beim gelbem Harze durchgeführt, erhielt ich wieder Paracumarsäure, Schmelzpunkt 206° und zwar nur diese.

Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Säure ergab:

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_8O_3$
I.	II.	
C = 65,68 Proz.	C = 65,98 Proz.	C = 65,85 Proz.
H = 4,82 „	H = 4,99 „	H = 4,89 „

2) Der Harzalkohol des roten Acaroidharzes, das Erythroresinotannol.

Das bei der Verseifung erhaltene und gereinigte Tannol war ein sehr voluminöses, chokoladebraunes Pulver, das in Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Eisessig, Kalilauge, Aceton und Phenol löslich war, sich aber nicht löste in Aether, Petroläther, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff:

Die Verbrennung ergab:

Gefunden:			Berechnet für $C_{40}H_{40}O_{10}$
I.	II.	III.	
C = 70,94 Proz.	C = 70,82 Proz.	C = 70,79 Proz.	C = 70,85 Proz.
H = 5,81 „	H = 5,83 „	H = 5,88 „	H = 5,84 „

Eine Molekulargewichtsbestimmung war bei diesem Tannole ebensowenig ausführbar, als bei demjenigen des gelben Harzes, da sich diese Harzalkohole mit so dunkeler Farbe im Phenole lösten, dafs der Erstarrungspunkt nicht mit Sicherheit beobachtet werden kann. Eine Bestimmung mit dem Beckmann'schen Apparate unter-

liefs ich deswegen, weil bei Körpern mit so hohem Molekulargewicht die Differenzen zu geringe sind, um sichere Resultate zu ergeben.

Das Erythroresinotannol liefs sich ebenso leicht Benzoylieren und Acetylieren wie das Xanthoresinotannol. Es trat auch hier ein Benzoyl- resp. Acetylrest ein. Auch hier beobachtete ich dieselben Unterschiede in Bezug auf Löslichkeit wie bei den betreffenden Harz-Estern des gelben Harzalkohols. Die Verbrennung des

Benzoylesters des Erythroresinotannols ergab.

Gefunden:

I.	II.	III.
C = 72,07 Proz.	C = 71,80 Proz.	C = 72,11 Proz.
H = 5,52 „	H = 5,68 „	H = 5,54 „

Berechnet für $C_{40}H_{39}O_{10}C_6H_5CO$
C = 71,93 Proz.
H = 5,62 „

Bei der Verbrennung des Acetylesters erhielt ich:

Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{40}H_{39}O_{10}CH_3CO$
C = 69,57 Proz.	C = 69,59 Proz.	C = 69,79 Proz.
H = 5,71 „	H = 5,95 „	H = 5,83 „

Auch im Erythroresinotannol ist also wie bei allen Resinotannolen nur eine OH-Gruppe vorhanden. Ihm kommt die Formel zu:

$$C_{40}H_{39}O_9OH.$$

Mit Salpetersäure ging dieses Tannol ebenfalls in Pikrinsäure über, während andere Oxydationsmittel auf dasselbe nicht einwirkten. Bei der Zinkstaubdestillation erhielt ich nur Benzol und Phenol.

Das rote Xanthorrhoeaharz hat demnach folgende Zusammensetzung:

a) Freie Säuren
Paracumarsäure 1 Proz.

b) an Tannol gebundene Säuren
Paracumarsäure 2 Proz.
Benzoësäure (geringe Mengen).

c) Aldehyde
Paraoxybenzaldehyd 0,6 Proz.

d) Tannole

Erythroresinotannol (vorwiegend als Paracumarsäureester) 85 Proz.

Der Rest bestand aus Verunreinigungen.

Die Hauptmasse des roten Harzes bildet der Erythroresinotannolparacumarsäureester.

Eine ausführliche, auch die Litteratur eingehend berücksichtigende Arbeit über den Gegenstand erscheint gesondert im Druck.

Berichtigungen.

Farbenreaktion der Gallussäure und des Tannins.

Von Erich Harnack.

S. 542 lies

```
         CH                          CH
    HC //  \ CH                 HC //  \ CH
      |     ||        statt       |     ||
 O = C       C — OH          O = C       C — OH
      \\   /                      \\   /
        C = O                       C = O
```

Zur Prüfung des Chininsulfats.

Von Melchior Kubli.

S. 575 Zeile 6 von unten mufs nach „ein gröfserer Gehalt des Nebenalkaloides“ eingeschaltet werden

„die Menge der Abscheidung vermindert und verzögert, oder letztere bleibt auch ganz aus, wenn der Gehalt des Nebenalkaloides“

S. 577 Zeile 14 von oben mufs nach „Spuren von Chinidinsulfat“ eingeschaltet werden

„dem Chininsulfat“

S. 578 Zeile 8 von oben mufs statt „0,7“ „0,71“ gesetzt werden.

S. 581 Zeile 11 von unten mufs es statt „16—30“ heifsen „15—30“.

S. 582 Zeile 9 von oben mufs nach „entweder gekörnt“ eingeschaltet werden

„oder nicht gekörnt“.

S. 585 Zeile 9 von unten fehlt hinter „hält oder nicht hält“ das obere Ausführungszeichen.“.

Verzeichnis

über Band 234 des Archivs der Pharmacie (Jahrgang 1896).

I. Autorenverzeichnis.

II. Sachverzeichnis.

A.

B.

C.

D.

L.

M.

Qu.

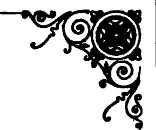
U.

V.

W.

X.



ARCHIV

DER

PHARMACIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 234. Heft 9.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1896.



Ausgegeben den 31. Dezember 1896.

INHALT.

Eingegangene Beiträge.

R. Braun, Beiträge zur Kenntniss des Liebstock-Oeles.

M. Biermann, Beiträge zur Kentniss der Entwickelungsgeschichte der Früchte von Citrus vulgaris Risso und anderer Citrusarten.

J. Gadamer, Ueber die Bestandteile des schwarzen und des weissen Senfsamens.

(Geschlossen den 23. XII. 1896.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „Archiv" sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 22, An der Spandauer Brücke 14

einzusenden.